

Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten

– Stabilisator- und Sauerstoffverbrauch –

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation
vorgelegt von

Dipl.-Ing. Holger Becker
aus Alsfeld

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	27.08.2003
Tag der mündlichen Prüfung:	27.10.2003

Darmstadt 2003

D17

Diese Dissertation wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie an der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel in der Zeit von Juli 1999 bis Juli 2002 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- H. Becker, H. Vogel
Influence of the metal ions Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} on the stability and oxygen consumption of acrylic- and methacrylic acid.
Chem. Eng. Technol. 25 (5), **2002**, 547-552.
- H. Becker, H. Vogel
Einfluss von Metallionen und Stabilisatorverbrauch auf die Polymerisationsstabilität und den O_2 -Verbrauch von (Meth-)Acrylmonomeren.
Postervortrag, Dechema Jahrestagung **2002**, Wiesbaden.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für sein Interesse, seine stete Diskussionsbereitschaft und seine sehr gute Betreuung.

Herrn Prof. M. Rehahn und Frau Dr. B. Laube für die Diskussionsbereitschaft bei den NMR-, MS-Untersuchungen.

Meinem Projektpartner, der BASF AG in Ludwigshafen, für die Projektfinanzierung und Bereitstellung der Monomere.

Herrn Dipl.-Ing. R. Wendel und all seinen Mitarbeitern im Technischen Bereich für die Unterstützung beim Umbau und der Erweiterung der Anlage.

Des weiteren möchte ich mich bei allen Mitgliedern des AK Vogel für deren Kollegialität bedanken. Mein herzlicher Dank gilt:

Meinen Büro- und Laborkollegen Dipl.-Ing. V. Hücker, Dipl.-Ing. S. Philipp Dr.-Ing. A. Drochner und Dipl.-Ing. H. C. Dietz für die nette Arbeitsatmosphäre, Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dipl.-Ing. Seno Kunardi für Messungen im Rahmen des Hauptvertiefungspraktikums.

Dipl.-Ing. V. Hücker und Dipl. Ing. S. Philipp für die Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit.

Des weiteren möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium der Chemie ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
1 EINLEITUNG	1
2 AUFGABENSTELLUNG	4
3 THEORETISCHER TEIL.....	6
3.1 Industrielle Herstellungsverfahren für Acrylsäure und Methacrylsäure	6
3.1.1 Acrylsäureherstellung nach dem Ethylencyanhydrin-Verfahren	6
3.1.2 Acrylsäureherstellung nach dem Reppe-Verfahren	7
3.1.3 Acrylsäureherstellung durch Propendirektoxidation.....	7
3.1.4 Methacrylsäureherstellung nach dem Acetoncyanhydrin-Verfahren	9
3.1.5 Methacrylsäureherstellung nach dem <i>i</i> -Buten-Verfahren.....	9
3.2 Industrielle Herstellungsverfahren für (Meth-)Acrylsäureester ...	10
3.3 Technischer Aufbau der Produktionsanlagen für die Acrylsäureherstellung auf Propenbasis	12
3.3.1 Reaktorteil	12
3.3.2 Aufarbeitungsteil.....	13
3.4 Technischer Aufbau der Produktionsanlagen für Acrylsäureester	21
3.5 Die Bifunktionalität der Acrylate und Methacrylate	25
3.6 Die radikalische Polymerisation von Monomeren	27
3.6.1 Radikalische Polymerisationskinetik.....	27
3.7 Radikalische Reaktionen mit Sauerstoff	31
3.8 Sauerstoff als Inhibitor der radikalischen Polymerisation.....	33
3.8.1 Reaktionsmechanismus der Sauerstoffinhibierung.....	33
3.8.2 Konsequenzen der Copolymerisation mit Sauerstoff.....	37

3.8.3	Sauerstoffverbrauchskinetik	38
3.9	Initiator- und Inhibitorsysteme	39
3.9.1	Polymerisationssteuerung	40
3.9.2	Die Übertragungskonstanten der Mayo-Gleichung	43
3.9.3	Stabilisatoren und Retarder	46
3.9.3.1	Benzochinon/Nitrobenzol	47
3.9.3.2	Hydrochinonmonomethylether (MeHQ)	48
3.9.3.3	Phenothiazin (PTZ)	49
3.9.4	Initiatorsysteme	51
3.10	Einfluss von Verunreinigungen auf die Polymerisation	52
3.10.1	Acrolein	53
3.10.2	Polyester	53
3.10.3	Diacrylsäure	54
3.10.4	Lösungsmittel	55
4	EXPERIMENTELLE ARBEITEN	58
4.1	Variation der Versuchsparameter	59
4.1.1	Temperatur	59
4.1.2	Konzentration und Art des Stabilisators	59
4.1.3	N ₂ - und Luftatmosphäre	60
4.1.4	Verunreinigungen aus dem Produktionsprozess	60
4.2	Experimentelle Vorgehensweise	61
4.2.1	Inhibierungsperiode / Polymerisationsbeginn	61
4.2.2	Sauerstoffverbrauch	61
4.2.3	Stabilisatorverbrauchsmessung	62
4.2.4	Korrelation zwischen O ₂ - / Stabilisatorverbrauch und Stabilität	62
4.2.5	Verwendete Chemikalien	64
4.2.5.1	Acrylsäure	64
4.2.5.2	Acrylsäureester	64
4.2.5.3	MeHQ und PTZ	65
4.2.5.4	Zusatzstoffe	65
4.2.5.5	Chemikalienliste	65

4.3	Appartiver Aufbau	66
4.3.1	Apparatur zur Bestimmung der Inhibierungsperiode	66
4.3.2	Apparatur zur O ₂ -Messung im kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor	68
4.3.3	Apparatur zur O ₂ -Messung im diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor	71
4.3.4	Apparatur zur Stabilisatoranalytik.....	72
4.3.5	NMR-Messungen.....	72
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	73
5.1	Stabilisatorverbrauch während der Inhibierungsperiode	73
5.1.1	HPLC Analytik für den PTZ-Verbrauch in AA	73
5.1.2	PTZ-Verbrauch in AA und HAc unter Luftatmosphäre.....	74
5.1.3	PTZ-Verbrauch in AA und HAc unter N ₂ -Atmosphäre	76
5.1.4	Temperaturabhängigkeit der PTZ-Verbrauchsraten	78
5.1.5	Berechnete Radikalbildungsrate in Acrylsäure mit PTZ.....	82
5.1.6	Vorhersage des Polymerisationsbeginns von AA anhand des PTZ-Verbrauchs	86
5.1.7	Korrelation zwischen PTZ und O ₂ -Verbrauch.....	88
5.1.8	HPLC Analytik für den MeHQ-Verbrauch in AA.....	92
5.1.9	MeHQ-Verbrauch in AA und HAc unter Luftatmosphäre	92
5.1.10	MeHQ-Verbrauch in AA und HAc unter N ₂ -Atmosphäre.....	94
5.1.11	Temperaturabhängigkeit der MeHQ-Verbrauchsraten.....	95
5.1.12	Korrelation zwischen MeHQ- und O ₂ -Verbrauch in Acrylsäure	98
5.2	Acrylsäureverbrauch während der Inhibierungsperiode	101
5.2.1	Bildungsgeschwindigkeit von Diacrylsäure während der Inhibierungsperiode	102
5.2.1.1	Modellvorstellungen zum Stabilisatoreinfluss auf die DiAA-Bildung.....	106
5.2.2	Bildungsgeschwindigkeit von Diacrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur	107
5.3	Inhibierungsperiode und O₂-Verbrauch von Acrylsäureestern .	110
5.3.1	2-Ethylhexylacrylat (EHA).....	110

5.3.2	Butylacrylat (BuA).....	111
5.3.3	Ethylacrylat (EtA).....	113
5.3.4	Methylacrylat (MeA).....	114
5.3.5	Vergleich der Inhibierungsperiode der Acrylsäureester	116
5.3.6	Vergleich der O ₂ -Verbrauchsraten der Acrylsäureester	119
5.3.7	Radikalbildungs- und MeHQ-Verbrauchsraten	122
5.3.8	Modellvorstellungen zum O ₂ -Verbrauch in Acrylsäure und Acrylsäureestern.....	124
5.4	Einfluss von Nebenprodukten und Verunreinigungen auf den O₂-Verbrauch und die Inhibierungsperiode von Acrylsäure	126
5.4.1	Acetaldehyd.....	126
5.4.2	Propionaldehyd.....	128
5.4.3	Benzaldehyd.....	130
5.4.4	Furfural	132
5.4.5	Modellvorstellungen zum Aldehydeinfluss.....	133
5.4.6	Metallionen	136
5.4.6.1	Fe ³⁺ -Ionen	136
5.4.6.2	Cr ³⁺ -Ionen	138
5.4.6.3	Ni ²⁺ -Ionen.....	140
5.4.6.4	Vergleich der Einflüsse der Metallionen	142
6	ZUSAMMENFASSUNG	144
6.1	Stabilisatorverbrauch während der Inhibierungsperiode	146
6.2	PTZ- und O₂-Verbrauch	146
6.3	MeHQ- und O₂-Verbrauch.....	147
6.4	Diacrylsäure-Bildung während der Inhibierungsperiode	148
6.5	O₂-Verbrauch in den Acrylsäureestern MeA, EtA, BuA und EHA	148
6.6	Aldehyd- und Metallionenverunreinigung	150

6.6.1	Einfluss der Aldehyde (Acetaldehyd, Propionaldehyd, Fufural, Benzaldehyd) auf die Acrylsäurestabilität.....	150
6.6.2	Einfluss der Metallionen (Fe^{3+} , Cr^{3+} und Ni^{2+}) auf die Acrylsäurestabilität	151
7	AUSBLICK.....	153
8	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	157
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	164
10	ANHANG	169

1 Einleitung

Acrylsäure (AA) und Methacrylsäure (MAA) sowie deren Ester sind wichtige Zwischenprodukte der chemischen Industrie, die mit einer Weltjahresproduktion von zusammen mehr als 4,5 Mio. Jahrestonnen großtechnisch hergestellt werden. Die Acrylsäure ist hierbei zusammen mit ihren Estern die wichtigste industriell genutzte ungesättigte Carbonsäure mit Produktionskapazitäten von ca. 2,8 Mio. Jahrestonnen. Bei den Methacrylaten stellt der Methacrylsäuremethylester mit 1,4 Mio. Jahrestonnen das mengenmäßig größte Produkt dar [1, 2].

Aufgrund neuer Anwendungsfelder gab es während der letzten Jahre ständige Verbrauchszunahmen dieser Produkte. Dieser Trend dürfte auch in Zukunft weiter anhalten, so dass in den kommenden Jahren mit weiter steigenden Produktionszahlen auf dem Weltmarkt zu rechnen ist. Dies macht das Marktsegment der Acrylate und Methacrylate für viele Unternehmen interessant, weshalb dieser Markt auch durch eine starke Konkurrenzsituation gekennzeichnet ist. Auf dem Weltmarkt sind momentan meist nur größere Produzenten in Amerika, Asien und Europa aktiv, denen es durch Größen- und Synergieeffekte möglich ist, einen positiven Cashflow mit der Monomerproduktion zu erzielen. Da Zwischenprodukte meist keine große Markenbindung der Kunden aufweisen, wird der Wettbewerb hauptsächlich über den Preis ausgetragen. Deshalb ist für ein Unternehmen die Kostenführerschaft bei den Herstellungsverfahren durch eine intelligente Prozesstechnik der wichtigste Erfolgsfaktor. Als weitere strategische Erfolgsfaktoren sind die Nutzung einer flexiblen Verbundstruktur, eine professionelle Abwicklungslogistik großer Produktströme und ein breites Technologieportfolio mit entsprechenden Technikums- und Produktionsanlagen zu nennen. Um diese Position behaupten und ausbauen zu können, sind entsprechende Investitionen in F&E zur Verbesserung der Herstellungsprozesse unerlässlich, um auf dem Weltmarkt bestehen zu können.

Die Anwendungen und Einsatzgebiete der Acrylate und deren Ester sind breit gefächert. In der Kosmetikindustrie kommen die Polyacrylate als Verdickungsmittel zum Einsatz, und in Hygieneartikeln finden sie als Superabsorber Verwendung. Weiterhin werden sie in der Lackproduktion als Dispergiermittel für Farbstoffpigmente in Anstrichfarben eingesetzt. In der Polymerherstellung spielen meist nur die Acrylsäureester eine Rolle.

Bei den Methacrylaten entfällt der mengenmäßig größte Teil auf die Kunststoff- und Polymerproduktion. So wird z. B. Methacrylsäuremethylester im wesentlichen zur Herstellung von Plexiglas[®], einem glasklaren Kunststoff mit großer Härte und Bruchsicherheit, verarbeitet. Wegen des geringeren Gewichts und einer verbesserten Oberflächenversiegelung steigt in letzter Zeit die Nachfrage nach Autoscheiben aus Kunststoff. Hiermit könnte ein neues Einsatzfeld für Methacrylate erschlossen werden.

Bei der Kunststoffherstellung werden die Monomere unter kontrollierten Bedingungen polymerisiert. Es kann jedoch auch zu spontanen Polymerisationsreaktionen kommen, die mit einer starken Wärmeentwicklung bis hin zu Explosionen verbunden sind. Dies stellt bei der Herstellung, der Lagerung und dem Transport von Acrylaten und Methacrylaten ein erhebliches Sicherheitsrisiko dar. Deshalb werden an die Monomere hohe Reinheitsansprüche gestellt, um durch Nebenprodukte und Verunreinigungen aus dem Produktionsprozess ausgelöste Polymerisationsreaktionen zu vermeiden. Weiterhin werden den Monomeren bei der Herstellung sowie bei der Lagerung Inhibitoren zugesetzt, welche die Stabilität der Monomere erhöhen und eine sichere Handhabung gewährleisten. In der Praxis haben sich heute Phenothiazin (PTZ) als Prozess- und Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) als Lagerstabilisator durchgesetzt.

Der Lagerstabilisator wirkt nur in Verbindung mit Sauerstoff und bei Temperaturen von 20...100 °C inhibierend, so dass auf eine ausreichende Sauerstoffsättigung der Monomere in den Lagertanks zu achten ist. Durch den Inhibierungsprozess werden Sauerstoff und Stabilisator verbraucht, beide Komponenten müssen also immer in ausreichendem Maß vorhanden

sein. In der Regel werden den Monomeren für die Lagerung und den Transport 15...200 ppm (g g^{-1}) MeHQ zugesetzt.

Unter Prozessbedingungen von 100...150 °C wird Phenothiazin als Stabilisator verwendet. Dieser ist auch bei diesen hohen Temperaturen und in Abwesenheit von Sauerstoff in der Lage, entstehende Radikale abzufangen und die radikalische Polymerisation zu verhindern.

In den letzten Jahren sind durch intensive Forschung immer wieder neue und effektivere Inhibitoren gefunden worden. Aber es liegen wenig quantitative Daten über Sauerstoff- und Stabilisatorverbrauch sowie über das komplexe Zusammenspiel zwischen Nebenprodukten aus dem Herstellungsprozess und den Stabilisatoren vor. Für eine weitere Erhöhung des Sicherheitsstandards ist es daher unerlässlich, den Einfluss von Nebenprodukten und Verunreinigungen auf den Stabilisator- und O_2 -Verbrauch sowie auf das Polymerisationsverhalten der Monomere zu kennen.

2 Aufgabenstellung

Bei der Acrylsäureherstellung durch die heterogenkatalysierte Propenoxidation führt die Polymerisationsneigung von Acrylsäure in großtechnischen Anlagen immer wieder zu Schwierigkeiten: So kommt es beispielsweise trotz Zusatz von Stabilisatoren immer wieder zur Polymerbildung, die zu einer Verstopfung von Anlagenteilen und darauf zum Anlagenausfall führen kann. Probleme mit der Polymerbildung treten nach dem Reaktor (260...300 °C) hauptsächlich während des Aufarbeitungsprozesses in der flüssigen Phase auf. Besonders betroffen sind die Rektifikationskolonnen, hier treten bei Temperaturen oberhalb von 100 °C immer wieder Belegungen der Kolonnenböden auf, was zu Produktionsausfällen und höheren Instandhaltungskosten führt. Deshalb ist es erforderlich hier zu einer effektiveren Polymerisationsinhibierung zu gelangen, um eine Laufzeitverlängerung der Anlage zu gewährleisten. Dies ist entweder durch effektivere Inhibitoren oder geeignetere und verbesserte Aufarbeitungsmethoden und -apparate zu erreichen.

In dieser Arbeit sollten die Prozesse, die sich während der Inhibierungsperiode abspielen, das heißt vor dem Beginn der radikalischen Polymerisation, untersucht werden. Da der Stabilisator- und Sauerstoffverbrauch als ein Maß für die Stabilität aller Acrylate und Methacrylate betrachtet werden kann, wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf deren Verbrauchsraten bis zum Polymerisationsbeginn erforscht. Als Parameter wurden Temperatur, Art und Konzentration der Stabilisatoren, Luft / N₂-Atmosphäre und die Konzentration verschiedener Nebenprodukte variiert. Die Messungen wurden an Acrylsäure und an verschiedenen Acrylsäureestern ohne Radikalstarterzusatz durchgeführt.

Der Sauerstoffverbrauch spielt bei der Polymerisationsinhibierung von Acrylsäure eine wichtige Rolle. Einerseits wirkt O₂ als Primärinhibitor im O₂/MeHQ-Stabilisatorsystem, andererseits können sich aber durch eine Reaktion der Monomere mit Sauerstoff neue Peroxyradikale bilden, die das Polymerwachstum auslösen. Durch die Messung des Sauerstoff- und

Stabilisatorverbrauchs der Monomere während der Inhibierungsperiode soll eine Vorhersage des Polymerisationsbeginns und der Radikalbildungsrate möglich gemacht werden. Ziel ist es, dadurch ein Warn- und Steuersystem zu bekommen, das die Polymerbildung verhindert und die Stabilisierung verbessert.

Ein weiteres Ziel besteht in der systematischen Untersuchung des Einflusses verschiedener Nebenprodukte und Verunreinigungen aus dem Produktionsprozess auf die Monomerstabilität. Mit den so erhaltenen Daten soll eine Polymerisationsgefährdungsanalyse verschiedener Nebenproduktverunreinigungen erstellt werden. Ausgehend von dieser Gefährdungsanalyse müsste durch eine Optimierung der Reaktionsführung und Aufarbeitung eine Minimierung der kritischsten Verunreinigungen erreicht werden. Durch diese Maßnahmen sollten längere Betriebszeiten oder sogar ein vollständig ausfallzeitenfreier Betrieb der Anlage möglich sein.

3 Theoretischer Teil

3.1 Industrielle Herstellungsverfahren für Acrylsäure und Methacrylsäure

Anders als bei Pharmaprodukten hat bei den Grund- und Zwischenprodukten nicht das chemische Individuum sondern das Herstellverfahren seine Lebenskurve. Während der Pharmawirkstoff durch bessere und veränderte Präparate eine begrenzte Lebensdauer hat, so wird die Verfahrenslbensdauer der Grund- bzw. Zwischenprodukte durch billigere und bessere Herstellprozesse bestimmt [3]. Deshalb sind im Laufe der historischen Entwicklung mehrere großtechnische Verfahren für die Herstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure auf Basis verschiedener Rohstoffe entwickelt worden. In Tab. 3-1 sind die Herstellungsprozesse für Acrylsäure und Methacrylsäure aufgelistet, die in den folgenden Kapiteln ausführlicher beschrieben werden.

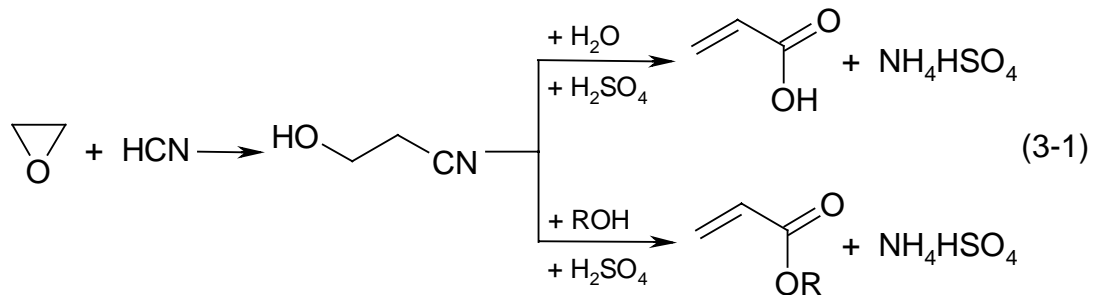
Tab. 3-1: Verschiedene Herstellverfahren für Acryl- und Methacrylsäure.

Monomer	Herstellverfahren	Ausgangsprodukte
Acrylsäure	Ethylencyanhydrin-Verfahren	Ethylenoxid + HCN
Acrylsäure	Reppe-Verfahren	Acetylen + CO + H ₂ O
Acrylsäure	Propendirektoxydation	Propen + O ₂
Methacrylsäure	Acetoncyanhydrin-Verfahren	Aceton + HCN
Methacrylsäure	<i>i</i> -Buten-Verfahren	<i>i</i> -Buten

3.1.1 Acrylsäureherstellung nach dem Ethylencyanhydrin-Verfahren

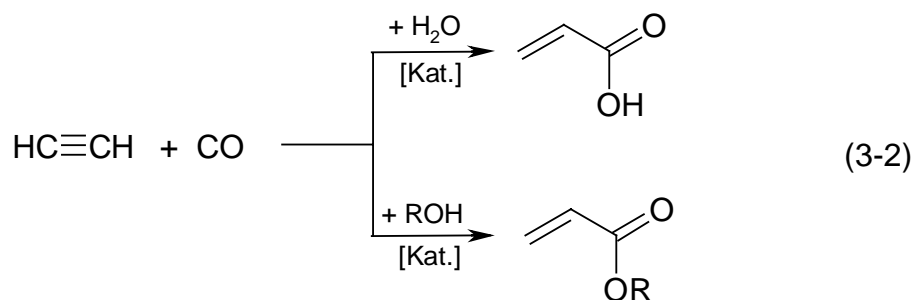
Das Ethylencyanhydrinverfahren beruht auf der Umsetzung des C₂-Bausteins Ethylenoxid mit dem C₁-Baustein Blausäure zur Acrylsäure bzw. deren Ester. Hierbei werden Ethylenoxid und Blausäure basisch katalysiert zu Ethylencyanhydrin (Hydroxypropionitril) umgesetzt, welches dann mit Wasser bzw. Alkoholen und stöchiometrischen Mengen Schwefelsäure zum Endprodukt weiterreagiert (Gl. (3-1)). Dieses Verfahren

wurde noch bis 1971 von der UCC als größtem Ethylenoxidhersteller und von Röhm & Haas durchgeführt [1, 4].



3.1.2 Acrylsäureherstellung nach dem Reppe-Verfahren

Ein weiteres Verfahren zur großtechnischen Acrylsäureproduktion ist der Reppe-Prozess, in dem Acetylen als Ausgangsstoff genutzt wird. Hierbei findet eine Carbonylierung von Acetylen in Gegenwart von Wasser oder Alkoholen mit Nickeltetracarbonyl als Katalysator statt (Gl. (3-2)). Hinsichtlich der Katalysatorart und der eingesetzten Menge gibt es einige Varianten dieses Verfahrens. Bis Mitte der 90er Jahre wurden nach diesem Verfahren von der BASF in einer Teilproduktion noch über 100.000 t/ja hergestellt.

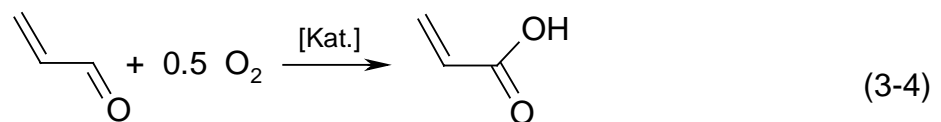
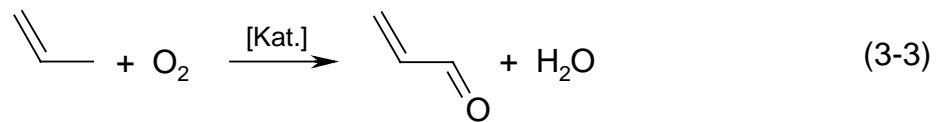


3.1.3 Acrylsäureherstellung durch Propendirektoxidation

Noch bis Mitte der 70er Jahre wurde Acrylsäure hauptsächlich nach dem Reppe-Verfahren aus Acetylen oder nach dem Ethylencyanhydrinverfahren aus Ethylen hergestellt. Nach dem Ende der Ölkrise wurde Propen als Rohstoffbasis aufgrund des geringeren Preises im Vergleich zu Acetylen

immer attraktiver. Durch diesen Wechsel der Rohstoffbasis wird Acrylsäure heute fast ausschließlich durch Partialoxidation von Propen hergestellt.

Die heterogen katalysierte Gasphasendirektoxidation von Propen erfolgt in einem zweistufigen Verfahren [1, 4, 5, 6]. Im Allgemeinen wird Propen in Gegenwart von Luft und Wasserdampf in einer ersten Stufe bei 330...370 °C und 1...2 bar in exothermer Reaktion in einem Festbett-Rohrbündelreaktor zu Acrolein oxidiert (Gl. (3-3)). Die Reaktionsprodukte werden direkt in den zweiten Reaktor geleitet und dort bei 260...300 °C zu Acrylsäure weiteroxidiert (Gl. (3-4)).

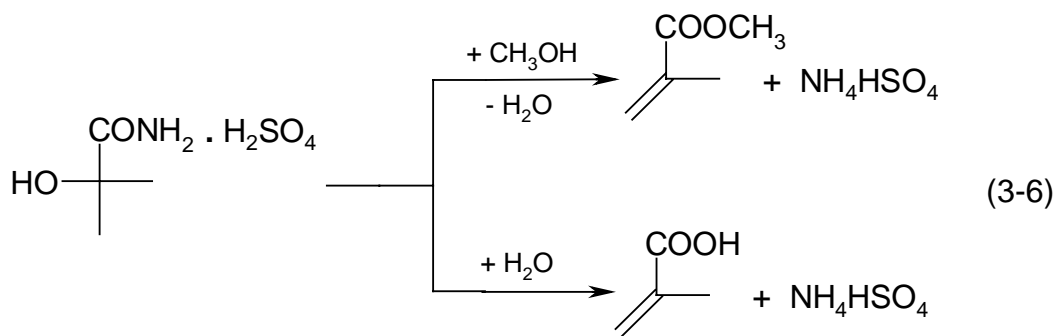
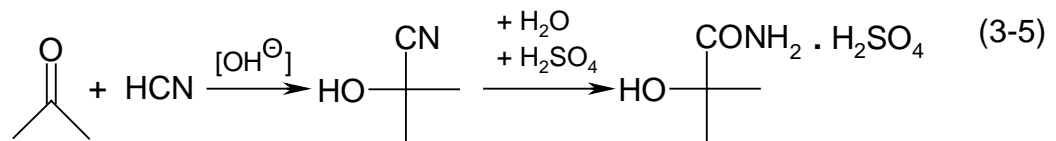


Versuche die Oxidation von Propen zu Acrylsäure in einem einstufigen Festbettprozess durchzuführen, haben bei gleichen Umsätzen bisher immer zu geringeren Selektivitäten bezüglich Acrylsäure geführt, so dass dieser Prozess mit dem zweistufigen Verfahren nicht konkurrieren kann.

In dem Zweistufenprozess sind die Katalysatoren optimal an die Reaktion angepasst, so dass sich die Katalysatorschüttungen in den einzelnen Reaktoren unterscheiden. In der ersten Stufe werden Multikomponenten-Mischoxidkatalysatoren, auf der Basis von Mo/Bi/Fe verwendet, während in der zweiten Stufe Mo/V/W-Mischoxide zum Einsatz kommen. Hiermit können bei Propenumsätzen von 95 % Selektivitäten von 85...90 % bezüglich Acrylsäure erreicht werden.

3.1.4 Methacrylsäureherstellung nach dem Acetoncyanhydrin-Verfahren

Da Methacrylsäure nur ein begrenztes Einsatzgebiet hat, wird meist direkt der Methylester produziert. Der bedeutendste Herstellungsweg ist das Acetoncyanhydrin-Verfahren [1, 7]. Hierbei wird unterhalb von 40 °C Aceton mit Blausäure basisch katalysiert zu Acetoncyanhydrin umgesetzt und durch Reaktion mit konz. Schwefelsäure bei 80...140 °C zunächst Methacrylsäureamidsulfat hergestellt (Gl. (3-5)).



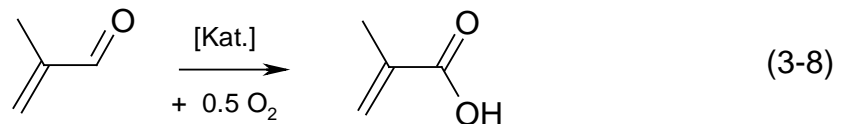
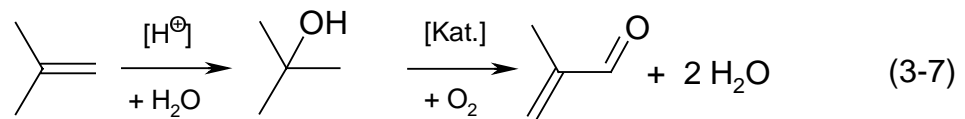
Anschließend wird dieses mit Methanol direkt in den Methylester oder durch Reaktion mit Wasser in Methacrylsäure überführt (Gl. (3-6)), wobei NH_4HSO_4 in stöchiometrischer Menge anfällt.

3.1.5 Methacrylsäureherstellung nach dem *i*-Buten-Verfahren

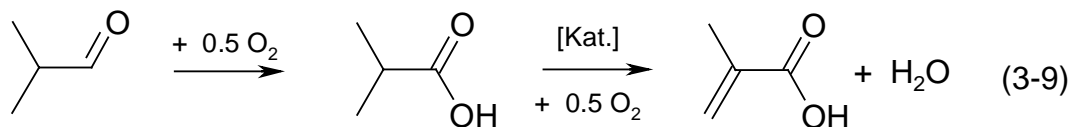
In der Vergangenheit hat man sich um die Entwicklung alternativer Herstellverfahren auf der Rohstoffbasis von *i*-Buten oder *i*-Butyraldehyd bemüht, wobei vor allem die japanische Chemieindustrie Erfolge verbuchen konnte. Der Wegfall von NH_4HSO_4 als Abfallstoff sowie die preiswerte Bereitstellung der Rohstoffe machen diese Verfahren attraktiv.

Bei diesem Verfahren wird in Flüssigphase *i*-Buten mit Hilfe saurer Katalysatoren zu *tert.*-Butanol hydratisiert, welches dann bei 420 °C und

1...3 bar an einem Mo/Fe/Ni-Kontakt zu Methacrolein oxidiert wird (Gl. (3-7)). In einer zweiten Reaktorstufe findet dann in Gegenwart von Wasserdampf bei 300 °C mit einem Vielkomponentenkatalysator (Heteropolysäure) aus Cs/Mo/P/Sb und W-Oxiden die Weiteroxidation zu Methacrylsäure statt (Gl. (3-8)). Hierfür ist es notwendig das eingesetzte Methacrolein vorher zu reinigen, um Selektivität und Lebensdauer dieses Katalysators in wirtschaftlichen Dimensionen zu halten [1].



Das Verfahren mit *i*-Butyraldehyd als Rohstoff wird noch nicht im technischen Maßstab betrieben. Es beruht auf der Oxidation von *i*-Butyraldehyd mit Luft oder O₂ zu *i*-Buttersäure in der ersten Stufe. Daraufhin findet in einer zweiten Reaktorstufe in Anwesenheit von O₂ eine Oxydehydrierung an einem Bi/Fe-Katalysator bei 250...260 °C statt (Gl. (3-9)).

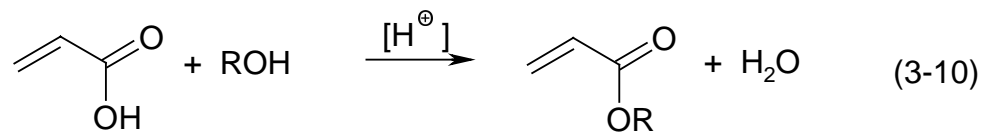


3.2 Industrielle Herstellungsverfahren für (Meth-)Acrylsäureester

Bei der Herstellung von Methacrylsäure kann je nach Bedarf entweder die freie Säure oder der Methylester produziert werden ohne das ein zusätzlicher Reaktor für die Veresterung in Betrieb genommen werden muss. Lediglich die Aufarbeitung der Produkte variiert.

Bei Acrylsäure stellt sich eine andere Situation dar, da die Produktionsanlagen mit heute meist mehr als 100.000 t/a auf die reine

Säure ausgelegt sind. Für die Esterproduktion ist ein zusätzlicher Schritt notwendig. Hierbei kommt im industriellen Maßstab die säurekatalysierte Flüssigphasenveresterung zum Einsatz. Für die Veresterung mit niederen Alkoholen wie Methanol und Ethanol werden meist saure Ionentauscher verwendet. Für die höheren Ester wird aufgrund der geringeren Veresterungsgeschwindigkeiten meist Schwefelsäure eingesetzt (Gl. (3-10)). Die mengenmäßig am häufigsten hergestellten Acrylsäureester sind der Methyl-, Ethyl-, Butyl- und der 2-Ethylhexylester [1].



R: Methyl, Ethyl, Butyl, 2-Ethylhexyl

3.3 Technischer Aufbau der Produktionsanlagen für die Acrylsäureherstellung auf Propenbasis

3.3.1 Reaktorteil

Die Reaktorteile der verschiedenen Anlagen zur Propenoxidation unterscheiden sich oft hinsichtlich des Katalysators und der Reaktorbauart. Als Reaktoren kommen hier Rohrbündelreaktoren mit mehr als 1000 Einzelrohren zum Einsatz. Die Wärmeabfuhr erfolgt mit einer Salzschnmelze, die im Außenmantel als Wärmeträger dient. Da die Reaktion in zwei Stufen abläuft, sind zwei dieser Reaktoren, die mit den verschiedenen Katalysatoren befüllt sind, hintereinander in Reihe geschaltet (Abb. 3-1).

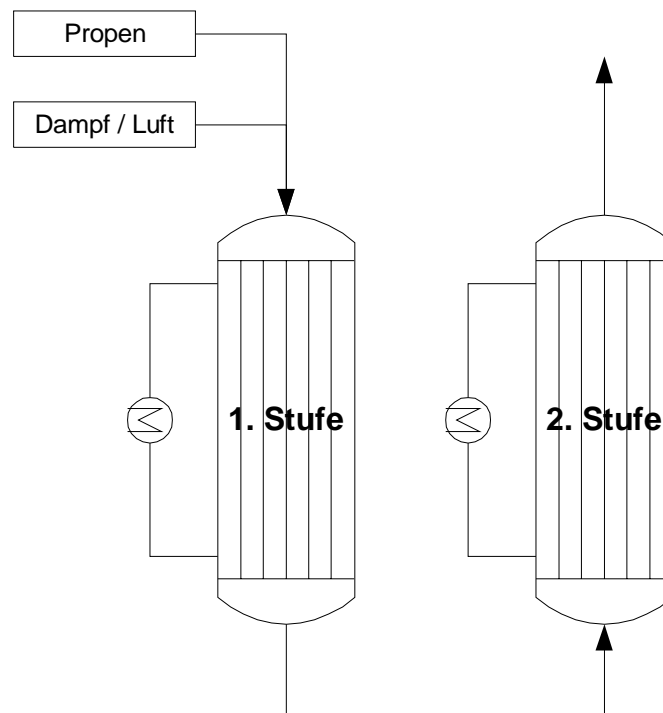


Abb. 3-1: Rohrbündelreaktor für die Propenoxidation.

3.3.2 Aufarbeitungsteil

Zur Aufarbeitung der Rohacrylsäure sind mehrere Varianten mit den unterschiedlichsten Trennverfahren im Einsatz. Prinzipiell kann zwischen vier Aufarbeitungsstrategien unterschieden werden:

- 1) Kondensation/Absorption mit Extraktion
- 2) Kondensation/Absorption mit Rektifikation
- 3) Kondensation/Absorption mit Azeotrop-Rektifikation
- 4) Kondensation mit Kristallisation

Diese Strategien sind in sich wiederum in mehrere Varianten mit unterschiedlicher Verschaltung von Trennapparaten aufgeschlüsselt. Die Aufarbeitungsverfahren sollen hier im folgenden näher beschrieben werden, da sich dadurch die Polymerisationsproblematik sowie Vor- und Nachteile der einzelnen Aufarbeitungsschritte besser verstehen lassen.

Das Propen wird bei der Einspeisung in den Reaktor mit Wasserdampf oder Kreisgas und Luft vermischt. In der ersten Stufe bei 330...370 °C oxidiert. Bei der Reaktion entsteht zusätzlich in der zweiten Stufe pro Mol umgesetztes Propen ein Mol Wasser.

Die Hauptbestandteile des den Reaktor verlassenden Gasstroms sind neben Stickstoff hauptsächlich Acrylsäure und Wasserdampf, sowie nicht umgesetztes Propen und Acrolein. Als Nebenprodukte werden Essigsäure, Propionsäure bzw. die Aldehyde der Säuren gefunden. Eine typische Zusammensetzung eines solchen Produktgases ist in Tab. 3-2 aufgelistet [14]. Am Ende des Reaktors und nach der Kondensation oder Absorption des Produktgases liegt die Acrylsäure als 10...70 % (g g^{-1}) wässrige Lösung vor [7].

Tab. 3-2: Produktgaszusammensetzung nach der 2. Reaktorstufe bei der Propenoxidation zu Acrylsäure [14].

Komponente	Konzentration % (g g ⁻¹)
Acrolein	0,1
Acrylsäure	10,1
Allylacrylat	0,001
Benzaldehyd	0,0005
Benzoessäure	0,02
Essigsäure	0,4
Formaldehyd	0,2
Furfural	0,0015
Kohlendioxid	2,6
Kohlenmonoxid	0,7
Maleinsäure	0
Maleinsäureanhydrid	0,07
Phenothiazin	0
Phthalsäureanhydrid	0,01
Propan	0,7
Propen	0,5
Propionsäure	0,002
Sauerstoff	3,6
Stickstoff	76,5
Wasser	4,4
Σ	99,905

Zu Beginn der technischen Entwicklung wurde die Aufarbeitung der Propenoxidationsprodukte hauptsächlich durch Kondensation und Absorption mit anschließender Extraktion (Verfahren 1) durchgeführt. Abb. 3-2 zeigt den Aufbau einer solchen Anlage [4, 8, 9, 10].

Im Absorber **A** wird mittels Wasser Acrylsäure und Essigsäure absorbiert. Die Absorptionswärme wird durch eine externe Kühlung abgeführt. Mit dieser Methode werden wässrigen Lösungen mit max. 20...30 % (g g⁻¹) Acrylsäure erhalten. Die Lösung wird in der Kolonne **B** extrahiert. Als Extraktionsmittel kommen meist Essigsäureester, Propionsäureester oder Ketone wie Methylisobutylketon zum Einsatz. Alle diese Lösungsmittel haben einen

geringeren Siedepunkt als die zu extrahierenden Komponenten, so dass das Extraktionsmittel in der Extraktionsmittelabtrennkolonne **C** zurückgewonnen werden kann. Die Rohacrylsäure wird in der Leichtsiederkolonne **D** und der Produktkolonne **E** gereinigt. Die Anlage wird mit der Raffinataufarbeitungskolonnen **G** komplettiert, in der die wässrige Phase aus der Extraktionskolonne weitgehend von organischen Bestandteilen befreit wird bevor sie als Abwasser in die Kläranlage gelangt.

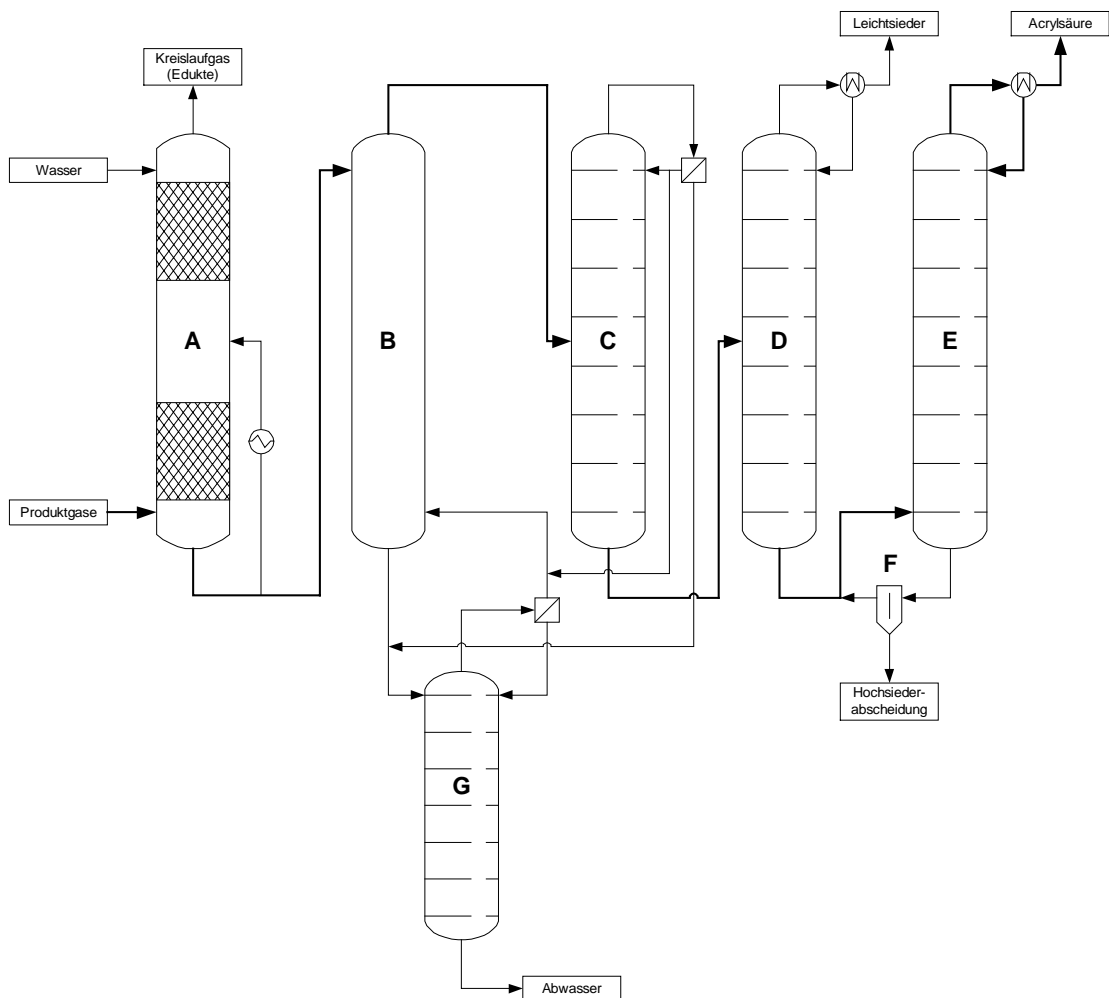


Abb. 3-2: Acrylsäureaufarbeitung (**Verfahren 1**), Produktströme (AA: → Sonstige: →):

A) Kondensator / Absorber		
B) Extraktionskolonne	C) Extraktionsmittelrückgewinnung	
D) Leichtsiederkolonne	E) Acrylsäurekolonne	F) Abscheider
G) Raffinataufarbeitung.		

Um Energie und Investitionskosten zu sparen, wurde Verfahren 2 entwickelt welches die Trennleistung von Absorptions- und Extraktionsstufe in einer Kolonne bewältigt (Abb. 3-3) [11]. Durch Kondensation und Absorption des Feedstroms mit einem Hochsiedergemisch aus 25 % Diphenyl und 75 % Diphenylether wird hauptsächlich Acrylsäure, Acrolein und Essigsäure absorbiert (Kolonne **A**). In einem nachgeschalteten Desorber **B** wird mit einem Strippgas bei 95...100 °C verbliebenes Wasser, Acrolein und weitgehend Essigsäure entfernt. Anschließend werden die einzelnen Wertprodukte vom Absorptionsmittel als Kopfprodukte der Kolonnen **C**, **D**, **E** abgetrennt. Je nach Restessigsäuregehalt wird zuerst die Essigsäure in der Kolonne **C** von den anderen Produkten abgezogen. Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid als Vertreter der Hochsieder werden in den Kolonnen **D** und **E** gewonnen. Das Sumpfprodukt aus Kolonne **E** besteht hauptsächlich aus dem Absorptionsmittelgemisch (25 % Diphenyl und 75 % Diphenylether) und einem gewissen Oligomeranteil. Es wird im Prozess im Kreis geführt und wieder als Absorptionsmittel in Kolonne **A** verwendet. Vorher wird dem Lösungsmittelgemisch durch einen Verdampfer **F** noch ein gewisser Oligomeranteil entzogen, um eine Oligomeranreicherung im Prozess zu vermeiden.

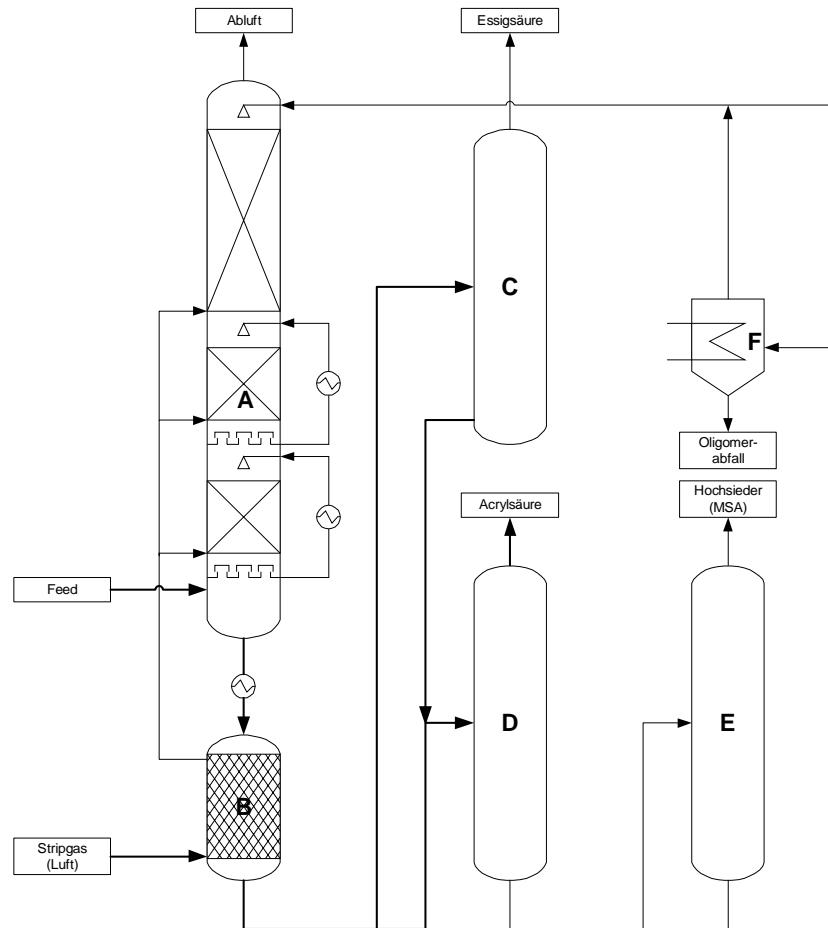


Abb. 3-3: Acrylsäureaufarbeitung (**Verfahren 2**), Produktströme (AA: → Sonstige: →): A) Kondensations- / Absorptionskolonne B) Desorber C) Essigsäurekolonne D) Acrylsäurekolonne E) Hochsiederkolonne F) Verdampfer.

Da es im Laufe der technischen Entwicklung möglich war bei der Feedgasabsorption mit Wasser immer höher konzentrierte wässrige Acrylsäurelösungen von bis zu 70 % zu erhalten, wurde die Aufarbeitung durch die Azeotropdestillation (Verfahren 3) interessant [11, 12]. Aufgrund des geringeren Wasseranteils ist die destillative Abtrennung von Wasser unter Heizkostengesichtspunkten der Extraktion (Verfahren 1) überlegen. Abb. 3-4 zeigt die Anlagenverschaltung bei der Azeotropdestillation (Verfahren 3).

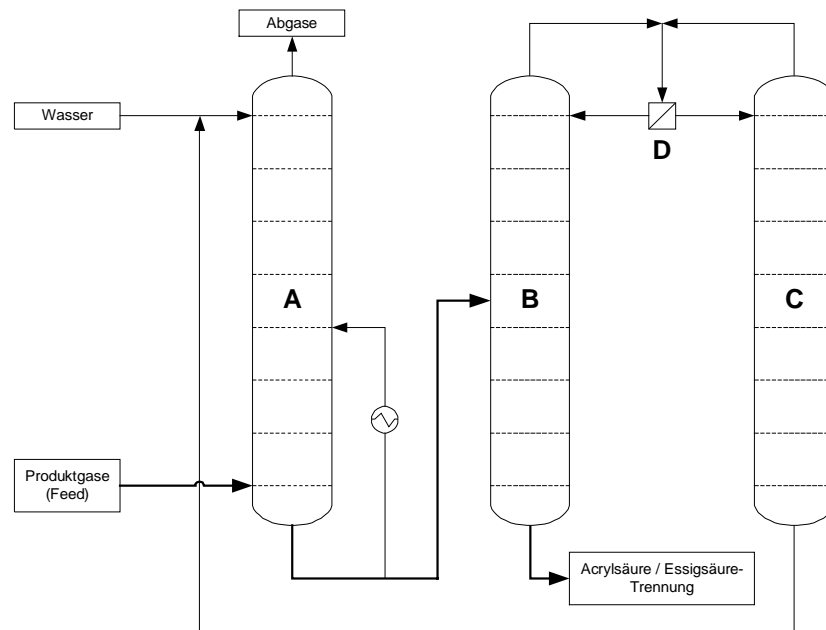


Abb. 3-4: Acrylsäureaufarbeitung (**Verfahren 3**), Produktströme (AA: → Sonstige: →): A) Kondensations- / Absorptionskolonne B) Heteroazeotropkolonne C) Azeotroprückgewinnung D) Phasentrennung.

Statt der Extraktion mit Lösungsmittelrückgewinnung steht in dieser Anlage die Azeotropdestillation **B** in Kombination mit der Abwasseraufarbeitung **C** im Mittelpunkt. Als azeotrope Mittel kommen Verbindungen mit großer Fähigkeit, Wasser zu tragen und einem Siedepunkt zwischen 110...130 °C zum Einsatz (z. B. *n*-Butylacetat, *iso*-Butylacetat). Das Sumpfprodukt der Kolonne B enthält die Rohacrylsäure mit anderen Mittel- und Hochsiedernebenprodukten. Die Reinigung der Acrylsäure erfolgt analog Abb. 3-2 in zwei Kolonnen D/E. Das Abwasser im Sumpf der Kolonne **C** kann wieder als Absorptionsmittel in Kolonne **A** verwendet werden. Hierdurch verringern sich die Kosten für Entsorgung bzw. Aufarbeitung des Abwassers.

Da alle zuvor diskutierten Anlagen mindestens eine Trennstufe mit thermischer Belastung nach der Absorption der Monomere haben, wurde versucht die Aufreinigung von Acrylsäure mittels Kristallisation (Verfahren 4) großtechnisch umzusetzen [14]. Hierbei tritt bei der Kondensation der heißen

Produktgase die einzige thermische Behandlung auf. Die Vorteile dieses Verfahrens sind durch Heizkosteneinsparung, den Verzicht auf Zusatzstoffe für die Trennung und die Verminderung der Polymerbildung gekennzeichnet. Das Fließbild einer solchen Kristallisationsanlage ist in Abb. 3-5 gezeigt.

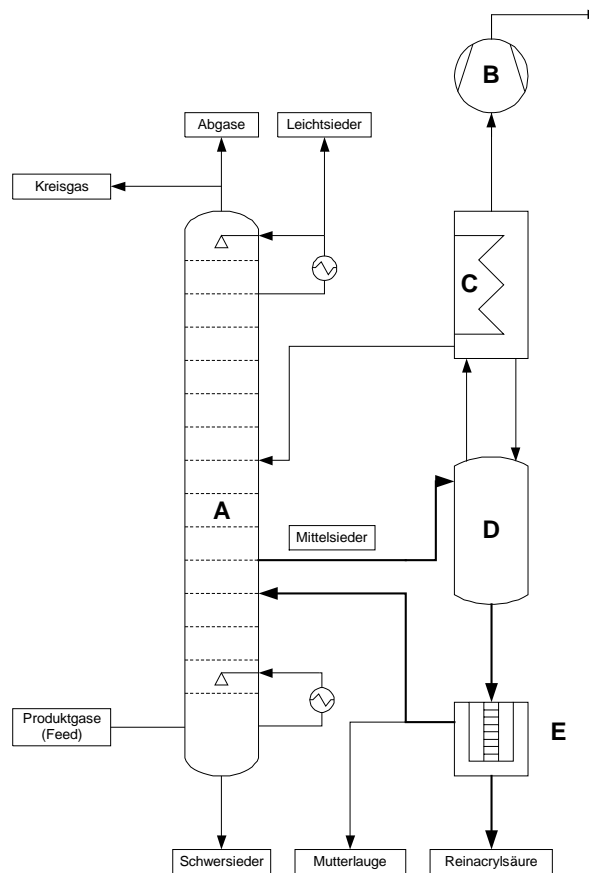


Abb. 3-5: Acrylsäureaufarbeitung (**Verfahren 4**), Produktströme (AA: → Sonstige: →):
 A) Kondensationsbodenkolonne
 B) Vakuumpumpe
 C) Kondensator
 D) Kristallisator
 E) Zentrifuge.

In der Kondensationskolonne wird durch externe Kühlung die Sumpftemperatur eingestellt. Am Mittelabzug wird eine Mittelsiederfraktion abgezogen, die zu 91 % aus Acrylsäure besteht. Im Kristallisator **D** wird diese durch Vakuumverdampfung (**B**) auf 5 °C abgekühlt und die entstandenen Kristalle und die Mutterlauge in der Zentrifuge **E** voneinander getrennt. Zur weiteren Reinigung werden die Kristalle mit aufgeschmolzenem

Kristallisat gewaschen. Die Mutterlauge wird der Kolonne wieder unterhalb des Mittelabzugs zugeführt. Das Kondensat aus dem Kondensator **C**, welches einen höheren Essigsäureanteil enthält, wird oberhalb des Mittelabzugs in die Kolonne **A** eingebracht. Die Reinheit der erhaltenen Acrylsäure variiert je nach Waschvorgang zwischen 98,5 und 99,9 % [14].

3.4 Technischer Aufbau der Produktionsanlagen für Acrylsäureester

In einigen der klassischen Acrylsäureverfahren, die in Kap. 3.1 vorgestellt wurden, können die Ester direkt hergestellt werden. Die moderneren Verfahren führen nur zur reinen Säure, die anschließend verestert werden muss. Bei der Acrylatproduktion kommen bei den unterschiedlichen Estern zwei verschiedene Anlagentypen zum Einsatz, die den speziellen Produktionsanforderungen Rechnung tragen.

- 1) Anlagen für die Produktion von niederen Alkylacrylaten [4, 5].
- 2) Anlagen für die Produktion von höheren Alkylacrylaten [4, 6].

Bei der Produktion des Methyl- bzw. Ethylester wird ein Alkohol/Säure-Verhältnis von 1,1...1,3 : 1 bei der Reaktion im Festbettreaktor eingestellt (Abb. 3-6). Als Festbettkatalysator wird ein saurer Ionentauscher verwendet. Nach der Veresterung werden im Stripper **B** die Leichtsieder (Alkohol, Wasser, Ester) über Kopf abgetrennt und so von nicht umgesetzter Acrylsäure befreit. In der Extraktionskolonne **C** wird der überschüssige Alkohol durch Extraktion mit Wasser dem Ester entzogen. Der Alkohol wird in der Kolonne **D** als Azeotrop zurückgewonnen, um wieder dem Prozess zugeführt zu werden. Das anfallende Abwasser wird je nach C-Gehalt verbrannt oder in der Kläranlage entsorgt. Der Ester wird dann in zwei Rektifikationskolonnen gereinigt, wobei zuerst die Leichtsieder abgetrennt werden (**E**) und darauffolgend der Ester in der Kolonne **F** von Schwersiedern und Inhibitoren befreit wird. Als Kopfprodukt wird der Ester mit Reinheiten von bis zu 99,5 % erhalten.

Damit es im Reaktor und den Kolonnen nicht zu übermäßiger Polymerbildung und damit zu Ausbeuteverlusten kommt, wird aus dem Tank **H** Inhibitorlösung auf den obersten Boden der Kolonnen **B** und **E** gepumpt.

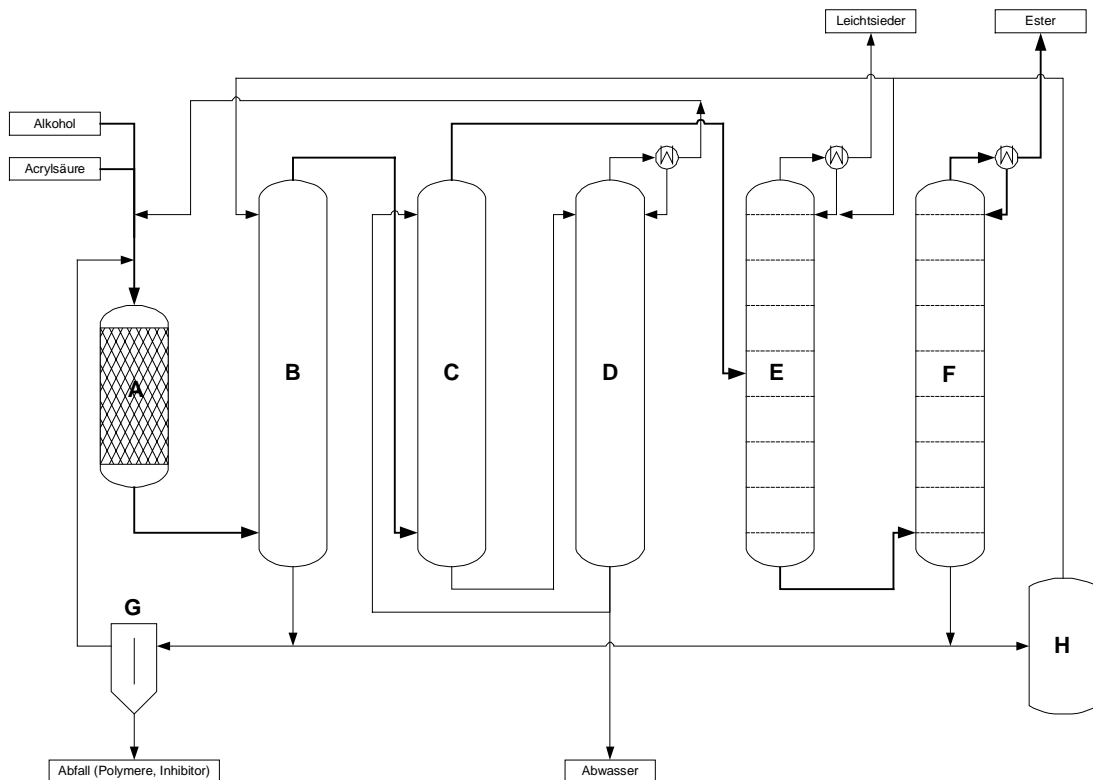


Abb. 3-6: Acrylsäureesteranlage für niedere Alkylacrylate, Produktströme (Ester: → Sonstige: →): A) Festbettreaktor B) Ester-Stripper C) Extraktionskolonne D) Alkoholrückgewinnung E) Leichtsiederabtrennkolonne F) Esterrektifikation G) Feststoffabscheider H) Inhibitortank.

Für die höheren Alkylester wie z. B. *i*- oder *n*-Butylester wird eine andere Prozessführung benötigt (Abb. 3-7). Hier wird aufgrund der geringeren Veresterungsgeschwindigkeiten Schwefelsäure als Katalysator verwendet. Die Reaktion wird in Rührkessel **A** durchgeführt. Hierbei werden die Edukte bei 85...95 °C und Atmosphärendruck umgesetzt. Abhängig vom eingesetzten Alkohol werden Verweilzeiten im Rührkessel **A** von 3...5 h benötigt. Zur Vermeidung von mehreren Phasen werden Lösungsmittel eingesetzt, in denen sowohl die höheren Alkylalkohole als auch Acryl- und Schwefelsäure gut löslich sind. Der Alkohol wird mit 0...10 %-igem Überschuss zugegeben. Während des Prozesses wird bei der Reaktion entstehendes Wasser in der Kolonne **B** als Azeotrop entfernt. Damit wird die Gleichgewichtsreaktion hin zur Esterseite verlagert. Nach Phasentrennung

wird die wässrige Phase im Tank **C** zwischengelagert. Nach der Reaktion wird das Gemisch im Rührkessel **E** neutralisiert und dann die organische Phase in Tank **F**, die wässrige Phase in Tank **C** gepumpt. Die Aufarbeitung des Tankinhalts von **C** wird in der Kolonne **D** vorgenommen. Hierbei wird über Kopf der wiederverwendbare organische Anteil abgezogen und der Hauptteil als Abwasser der Kläranlage zugeführt. Der esterreichen Phase in Tank **F** wird zuerst in der Bodenkolonne **G** das Lösungsmittel entzogen. Dann wird der überschüssige Alkohol, der wiederverwertet werden kann, in der Bodenkolonne **H** abgetrennt. Der Reinerster wird aufgrund der geringeren thermischen Belastung unter reduziertem Druck in der Kolonne **I** über Kopf abgezogen. Im Sumpf werden Schwersieder und Inhibitorlösung ausgeschleust (**J**). Aufgrund der langen Verweilzeiten wird bei der Umsetzung schon im Reaktor **A** den Edukten Inhibitor zugesetzt, um die Polymerbildung zurückzudrängen und Ausbeuteverluste zu vermeiden.

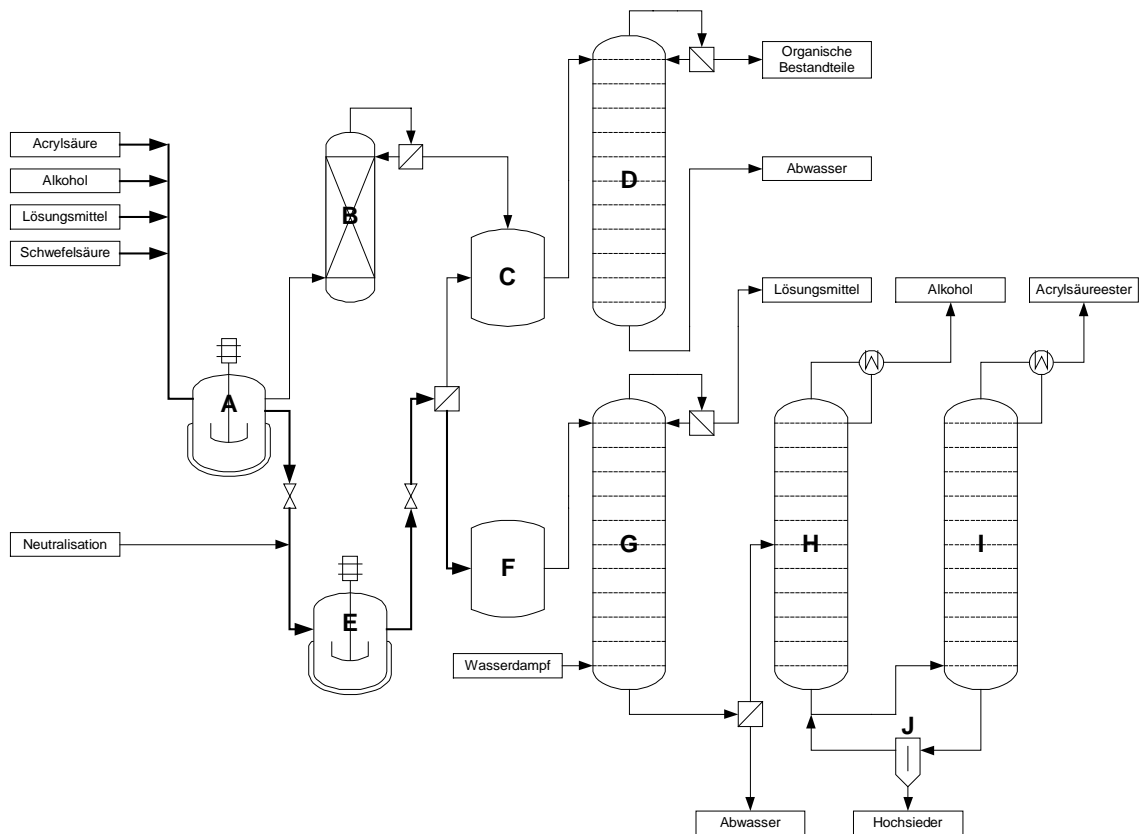
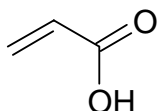


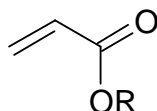
Abb. 3-7: Anlage zur Herstellung von Butyl- und 2-Ethylhexylester.
 A) Rührkessel B) Packungskolonnen zur Azeotrop Destillation
 C) Tank für die wässrige Phase D) Abwasser Kolonne
 E) Neutralisationsrührkessel F) Tank für die org. Phase
 G) Lösungsmittel Kolonne H) Alkohol Kolonne I) Ester Kolonne
 J) Schwersieder-Abscheider.

3.5 Die Bifunktionalität der Acrylate und Methacrylate

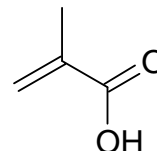
Die verwendeten Monomere Acryl- und Methacrylsäure sowie deren Ester besitzen sowohl eine Carbonyl- als auch eine C=C-Doppelbindungsgruppe und zeigen aufgrund dieser Bifunktionalität eine Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten.



Acrylsäure



Acrylsäureester



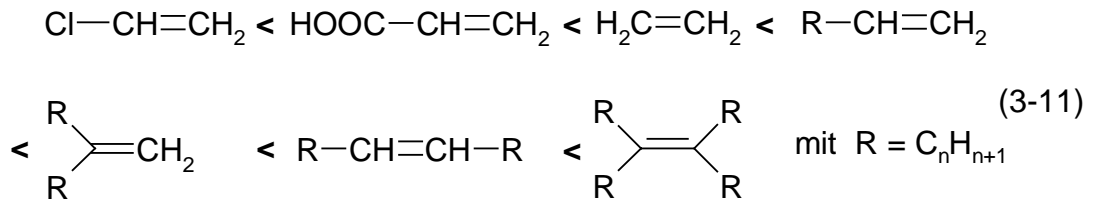
Methacrylsäure

(Meth-)Acrylate, die als substituierte Alkene aufgefasst werden können, besitzen leicht polarisierbare π -Bindungen. Typisch sind Additionsreaktionen wobei zwischen drei Reaktionstypen unterschieden werden kann:

- 1) Elektrophile Addition
- 2) Nucleophile Addition
- 3) Radikalische Addition

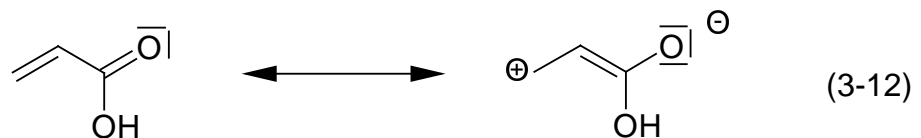
Insbesondere konjugationsfähige Substituenten steigern die Polarität der Doppelbindung. +M Substituenten wie $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$ oder $-\text{OH}$ erhöhen die Elektronendichte der benachbarten Doppelbindung und begünstigen so die Reaktion mit Elektrophilen. -M Substituenten wie $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ dagegen erniedrigen die Elektronendichte und begünstigen so die Reaktion der Doppelbindung mit Nucleophilen.

Der Effekt von +M- und +I- bzw. -M- und -I-Substituenten ist auch anhand der experimentell ermittelten Reihenfolge mit steigender Basizität einzelner Olefine [15] zu erkennen (Gl. (3-11)).



Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Monomere ist die Reaktion als Carbonylverbindung. Bei den oben aufgeführten Substanzen sind aber einige Besonderheiten zu beachten.

Bei den Acrylaten, bei denen die C=O-Gruppe mit einer C=C-Doppelbindung in Konjugation steht, werden die elektrophilen Eigenschaften des Carbonylkohlenstoffatoms auf das β -Kohlenstoffatom übertragen. Deshalb greifen Nucleophile bevorzugt an dieser Position an [15, 16]. Ursache hierfür ist die Delokalisation der π -Elektronen über das ganze ungesättigte System wie die mesomeren Grenzstrukturen (3-12) verdeutlichen.



Die dritte Gruppe der Reaktionsmöglichkeiten stellen die Polymerisationen dar. Hierbei kann zwischen drei Polymerisationsmechanismen unterschieden werden:

- 1) Radikalische Polymerisation
- 2) Kationische Polymerisation
- 3) Anionische Polymerisation

In der Praxis ist die radikalische Polymerisation das am meisten genutzte Verfahren für die Herstellung von Kunststoffen. Auch die kationische Polymerisation hat sich z. B. bei der Herstellung von Polyisobuten etabliert. Hauptsächlich für Spezialanwendungen (z. B. Blockcopolymerisationen) wird die anionische Polymerisation genutzt.

3.6 Die radikalische Polymerisation von Monomeren

3.6.1 Radikalische Polymerisationskinetik

Der Mechanismus der radikalische Polymerisation kann in drei Schritte unterteilt werden [16, 17, 18, 19].

- 1) Radikalbildung und Kettenstart
- 2) Kettenwachstum durch Monomeraddition
- 3) Kettenabbruch durch Radikalrekombination, Disproportionierung, ...

1) Radikalbildung und Kettenstart

Für den Start der Polymerisation sind Radikale notwendig. Diese werden meist durch UV-Strahlung oder Radikalstarter erzeugt. Hierbei entstehen aus einem Initiator-molekül durch homolytische Spaltung zwei Radikale, die für den Kettenstart verantwortlich sind (Gl. (3-13)). Jedoch stehen nicht alle gebildeten Radikale für die Polymerisation zur Verfügung. Ein Teil kann, bevor beide Radikale auseinanderdiffundieren, wieder rekombinieren. Um diesem Prozess bei der Aufstellung und Berechnung der Polymerisationskinetik Rechnung zu tragen, wird der Radikalausbeutefaktor f eingeführt. Hiermit kann der Bruchteil der wirklich zur Verfügung stehenden Radikale ermittelt werden. Der Ausbeutefaktor kann experimentell bestimmt werden.



$$r_{Start} = \frac{d[I \cdot]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_{Start} \cdot [I_2] \quad (3-14)$$

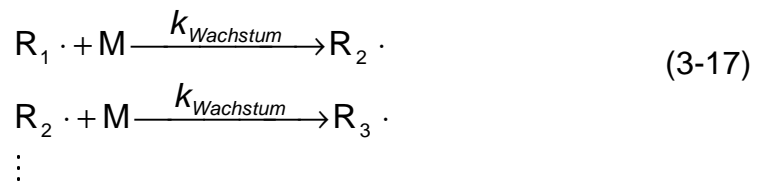
Die gebildeten Primärradikale reagieren mit der Doppelbindung eines Monomermoleküls und es entsteht ein Alkylradikal (Gl.(3-15)):



$$r_{Addition} = \frac{d[R_1 \cdot]}{dt} = k_{Addition} \cdot [I \cdot] \cdot [M] \quad (3-16)$$

2) Kettenwachstum

Durch die Addition von weiteren Monomereinheiten an das Polymerradikal kommt es zum Wachstum der Polymerkette. Bei der Beschreibung der Kinetik des Kettenwachstums wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die Kettenlänge keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat und deshalb alle Polymerradikale kinetisch gleich behandelt werden können. Die Summe der verschiedenen Polymerradikale wird nachfolgend immer in der Konzentration $[R\cdot]$ zusammengefasst.



$$r_{\text{Wachstum}} = k_{\text{Wachstum}} \cdot [M] \cdot \sum_i [R_i\cdot] = k_{\text{Wachstum}} \cdot [M] \cdot [R\cdot] \quad (3-18)$$

Da die Polymerisation stark exotherm verläuft, wie die Polymerisationsenthalpien in Tab. 3-3 verdeutlichen, kann es unter unkontrollierten Bedingungen zu einer Selbstbeschleunigung der Reaktion kommen. Deshalb muss bei der Polymerherstellung für eine ausreichende Wärmeabfuhr mit konstanter Temperaturführung gesorgt werden.

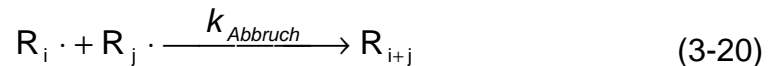
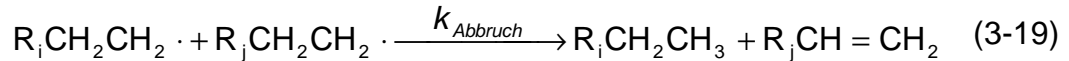
Tab. 3-3: Polymerisationsenthalpien von Acrylsäure und Methacrylsäure.

Monomer	$\Delta H_{\text{Polymerisation}}$ in kJ mol^{-1}
Acrylsäure (AA)	-76
Methacrylsäure (MAA)	-65

3) Kettenabbruch

Die wachsenden Ketten der Makroradikale werden in der Regel durch Reaktion mit anderen Radikalen abgebrochen. Dies geschieht entweder durch Kombination mit einem anderen Makroradikal (Gl. (3-19)) oder bei höheren Initiatorkonzentrationen durch ein Initiatorradikal. Der Abbruch kann auch durch eine Übertragung von Atomen oder Gruppen erfolgen

(Kap. 3.9.2). Hierbei erfolgt der Abbruch durch Disproportionierung meist durch einen H-Transfer zwischen zwei Makroradikalen (Gl. (3-20)). Die Abbruchreaktionen durch Kombination und Disproportionierung zweier Polymerradikale werden als Abbruch durch gegenseitige Desaktivierung bezeichnet. Die Abbruchskinetik ist in beiden Fällen durch (Gl. (3-21)) gegeben.



$$r_{Abbruch} = -\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_{Abbruch} \cdot [R\cdot]^2 \quad (3-21)$$

Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation

Die exakte Berechnung der Reaktionskinetik der radikalischen Polymerisation von Monomeren führt zu einem System von miteinander verknüpften Differentialgleichungen, deren Lösung mit beträchtlichem mathematischem Aufwand verbunden ist. Durch folgende vereinfachende Annahmen lässt sich aber eine Reaktionskinetik berechnen:

- 1) Alle Reaktionen sind irreversibel.
- 2) Die Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums ($k_{Wachstum}$) sowie des Kettenabbruchs ($k_{Abbruch}$) sind molmassenunabhängig (dies ist in den Gleichungen (3-18) und (3-21) bereits berücksichtigt).
- 3) Der Monomerverbrauch wird nur durch das Kettenwachstum und nicht durch andere Elementarreaktionen wie z. B. Start-, Abbruchs- und Übertragungsreaktionen bestimmt. Dies ist sicher gewährleistet, wenn die Kette mehr als 100 Monomereinheiten umfasst. Für den Monomerverbrauch gilt:

$$r_{Brutto} = -\frac{d[M]}{dt} \approx r_{Wachstum} \quad (3-22)$$

- 4) Es gibt nur Start- Wachstums- und Abbruchsreaktion sowie den Initiatorzerfall.
- 5) Die Abbruchsreaktion erfolgt nur durch Rekombination zweier Polymerradikale.
- 6) Die Initiatorradikalkonzentration ist als stationär zu betrachten.
- 7) Es gilt die Bodensteinsche Stationaritätsbedingung, die Folgendes besagt: Nachdem sich die ersten Radikale $R \cdot$ gebildet haben, nimmt ihre Konzentration zunächst mit der Zeit zu. Gleichzeitig setzt aber auch die Abbruchreaktion ein. Nach gewisser Zeit sind die Geschwindigkeiten beider Reaktionen gleich groß ($r_{Start} = r_{Abbruch}$). Die Stationaritätsbedingung setzt nun voraus, dass sich dieser Zustand sehr schnell einstellt und während der Polymerisation konstant bleibt. Die Zeit bis sich die Stationarität einstellt wird als Induktionsperiode bezeichnet. Während der Induktionsperiode nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit bis zum Erreichen eines stationären Niveaus zu. Danach bleibt die Polymerisationsgeschwindigkeit konstant. Damit ergeben sich folgende Gleichungen:

$$r_{Start} = r_{Abbruch}$$

$$\Leftrightarrow f \cdot 2 \cdot k_{Start} \cdot [I_2] = k_{Abbruch} \cdot [R \cdot]^2 \quad (3-23)$$

$$\Leftrightarrow [R \cdot] = \sqrt{\frac{f \cdot 2 \cdot k_{Start} \cdot [I_2]}{k_{Abbruch}}}$$

$$r_{Brutto} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{Wachstum} \cdot [M] \cdot [R \cdot] \quad (3-24)$$

$$= k_{Wachstum} \cdot [M] \cdot \sqrt{\frac{f \cdot 2 \cdot k_{Start} \cdot [I_2]}{k_{Abbruch}}}$$

Mit Hilfe von Gl. (3-24) ist es möglich, eine Aussage über das Verhältnis von Wachstums- zu Abbruchgeschwindigkeit zu machen. Dieses Verhältnis kommt in der kinetischen Kettenlänge v zum Ausdruck. Sie drückt aus wie

viele Monomermoleküle im Durchschnitt pro Starterradikal polymerisieren, bevor der Kettenabbruch stattfindet:

$$v = \frac{r_{\text{Wachstum}}}{r_{\text{Abbruch}}} = \frac{r_{\text{Wachstum}}}{r_{\text{Start}}} \quad (3-25)$$

Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten [20] ergibt sich für die Primärradikalkonzentration:

$$[R \cdot] = \sqrt{\frac{r_{\text{Start}}}{k_{\text{Abbruch}}}} = \sqrt{\frac{10^{-7}}{10^4}} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad (3-26)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit von Wachstum und Abbruch ergeben sich folgende Werte [20]:

$$r_{\text{Wachstum}} = k_{\text{Wachstum}} \cdot [R \cdot] \cdot [M] = 10^2 \cdot 3 \cdot 10^{-6} \cdot 10 \approx 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (3-27)$$

$$r_{\text{Abbruch}} = k_{\text{Abbruch}} \cdot [R \cdot]^2 = 10^4 \cdot (3 \cdot 10^{-6})^2 \approx 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (3-28)$$

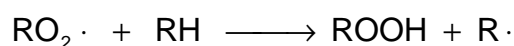
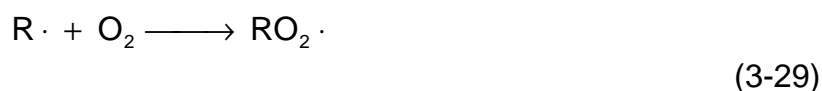
Das Kettenwachstum läuft also um den Faktor 10^4 mal schneller ab als die Abbruchsreaktion. Je größer dieser Unterschied ist, desto höher ist der Polymerisationsgrad der entstehenden Polymere.

3.7 Radikalische Reaktionen mit Sauerstoff

Sauerstoff ist ein Biradikal und kann daher nach einem radikalischen Mechanismus mit anderen organischen Molekülen reagieren. Hier ist vor allem die Autoxidation zu nennen, die bei der Lagerung von Chemikalien und der Alterung von Lebensmitteln eine wichtige Rolle spielt. Durch eine Radikalkettenreaktion kommt es hierbei zur Bildung von Hydroperoxiden. Der Wachstumsschritt ist in Gl. (3-29) dargestellt. Die gebildeten Primärradikale reagieren mit Sauerstoff zu Peroxyradikalen, die dann ein Wasserstoffatom aus der entsprechenden CH-Gruppe abstrahieren und so ein neues Radikal erzeugen, welches den Reaktionsschritt erneut beginnen kann. Kettenstart

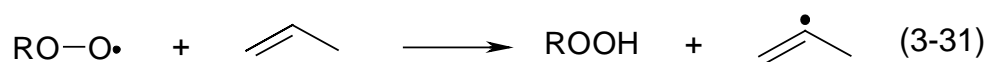
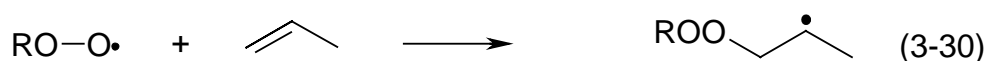
und Abbruch verlaufen ähnlich wie bei der radikalischen Polymerisation [21, 22, 23].

Kettenwachstum:



Die gebildeten Peroxyradikale greifen sehr selektiv CH-Bindungen an. Dies geschieht bevorzugt bei CH-Bindungen, deren gebildete Radikale mesomeriestabilisiert sind. Also z. B. Allyl- und tertiäre CH-Gruppen sowie Ether und Aldehyde, die ein Sauerstoffatom als Nachbar zur CH-Gruppe besitzen. Da die gebildeten Peroxide ihrerseits wieder weitere Radikale freisetzen, verläuft die Reaktion autokatalytisch.

Bei der Oxidation von ungesättigten Verbindungen mit Sauerstoff gibt es die Peroxyradikaladdition und als zweite Reaktionsmöglichkeit die Abstraktion eines Allylwasserstoffatoms:



Die Oxidation ist z. B. für das Verderben von Fetten verantwortlich. In den entsprechenden Lebensmitteln werden hier bei zu langer Lagerung die ungesättigten Fettsäuren durch den Luftsauerstoff oxidiert.

Bei den ungesättigten Monomeren, Acrylsäure und Methacrylsäure, findet eine Addition der Peroxyradikale an die Doppelbindung nach Gl. (3-30) statt.

3.8 Sauerstoff als Inhibitor der radikalischen Polymerisation

Obwohl Sauerstoff ein Diradikal ist und damit die Vermutung nahe liegt, dass dieser bei der radikalischen Polymerisation als Initiator fungiert, ist genau das Gegenteil der Fall. 1939 wurde bei Styrol nachgewiesen, dass Sauerstoff als Polymerisationsinhibitor wirkt [16]. Hierbei reagieren die Primärradikale mit dem in Lösung befindlichen Sauerstoff zu reaktionsträgen Peroxyradikalen, die dann nach Gl. (3-30) weiterreagieren können. Hierdurch kommt es zu einer Inhibierung der Polymerisation, solange genügend Sauerstoff vorhanden ist. Diese Ergebnisse konnten wenig später auch auf Methacryl- und Acrylmonomere übertragen werden.

3.8.1 Reaktionsmechanismus der Sauerstoffinhibierung

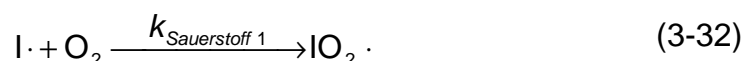
Der Wirkungsmechanismus der Sauerstoffinhibierung wurde erstmals 1959 von Schulz und Henrici beschrieben [24]. Bei der Inhibierung wird nicht nur das (Meth-)Acrylmonomer sondern auch der Sauerstoff in das Polymer eingebaut. Sauerstoff stellt hier also ein Comonomer dar. Analog zur normalen Polymerisation werden Primärradikale durch die homolytische Spaltung eines Initiatormoleküls gebildet, so dass mit Start, Wachstum und Abbruch drei Prozesse ablaufen:

Kettenstart:



$$r_{Start} = \frac{d[I \cdot]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_{Start} \cdot [I_2] \quad (3-14)$$

Die Radikale addieren kein Monomer, sondern werden in Gegenwart von Sauerstoff zu Peroxyradikalen oxidiert:



$$r_{\text{Sauerstoff } 1} = \frac{d[IO_2 \cdot]}{dt} = k_{\text{Sauerstoff } 1} \cdot [I \cdot] \cdot [O_2] \quad (3-33)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\text{Sauerstoff } 1}$ beträgt etwa $10^8 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$. Ein Vergleich dieser Geschwindigkeitskonstante mit der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation k_{Start} , die $10^2 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$ beträgt, zeigt, dass die Peroxyradikalbildung im Vergleich zum Polymerwachstum wesentlich schneller abläuft und somit fast alle Radikale nach Gl. (3-32) reagieren. Folglich würde die Peroxyradikalbildung bei gleicher Konzentration von Sauerstoff und Monomer 10^6 mal schneller ablaufen [20].

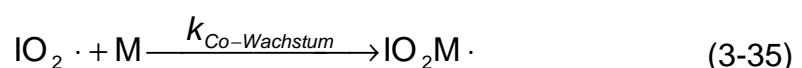
In den Monomeren AS und MAS lösen sich 56 ppm (g g^{-1}) bzw. 62 ppm (g g^{-1}) Sauerstoff bei Luftsättigung (20°C). Setzt man für die Monomerkonzentration $[M] \approx 10 \text{ mol L}^{-1}$ und für die Sauerstoffkonzentration $[O_2] \approx 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ein, so ergibt sich für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$\frac{r_{\text{Sauerstoff } 1}}{r_{\text{Wachstum}}} = \frac{k_{\text{Sauerstoff } 1} \cdot [I \cdot] \cdot [O_2]}{k_{\text{Wachstum}} \cdot [I \cdot] \cdot [M]} = \frac{k_{\text{Sauerstoff } 1} \cdot [O_2]}{k_{\text{Wachstum}} \cdot [M]} \approx 10^2 \quad (3-34)$$

Es zeigt sich, dass trotz der Konzentrationsunterschiede die Peroxyradikalbildung 100 mal schneller abläuft als das Polymerwachstum. Folglich reagieren fast alle gebildeten Alkylradikale zu Peroxyradikalen. Diese sind wegen ihrer Mesomeriestabilisierung reaktionsträge und reagieren nur langsam weiter.

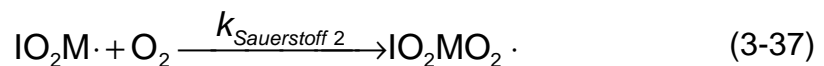
Kettenwachstum:

Für die Weiterreaktion der Peroxyradikale stehen Monomer und Sauerstoff als Reaktionspartner zur Verfügung. Ein durch Sauerstoffaddition gebildetes $IO_4 \cdot$ Radikal würde aufgrund seiner Instabilität aber sofort wieder zerfallen, so dass hier nur die Addition von Monomeren zu berücksichtigen ist (Gl. (3-35)).



$$r_{\text{Co-Wachstum}} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{\text{Co-Wachstum}} \cdot [IO_2 \cdot] \cdot [M] \quad (3-36)$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Co-Wachstum}}$ ist mit ungefähr $10^{-1} \dots 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wesentlich kleiner als $k_{\text{Sauerstoff 1}}$ und daher der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Copolymerbildung. Bei der Reaktion entsteht wieder ein Alkylradikal, welches erneut mit Sauerstoff zu einem Peroxyradikal abreagiert und damit das Kettenwachstum weiter fortsetzt. Ein solcher Prozess wird Copolymerisation genannt, da zwei Monomere an der Entstehung des Polymers beteiligt sind. Hier liegt im Polymer eine streng alternierende Reihenfolge zwischen Sauerstoff und dem Monomer vor, welches eine Sonderform der Copolymerisation darstellt.



$$r_{\text{Sauerstoff 2}} = \frac{d[IO_2MO_2 \cdot]}{dt} = k_{\text{Sauerstoff 2}} \cdot [IO_2M \cdot] \cdot [O_2] \quad (3-38)$$

Bei der Copolymerisation wird der im Monomer gelöste Sauerstoff verbraucht und es entsteht ein Mischpolymer mit der Zusammensetzung $IO_2(MO_2)_x$.

Kettenabbruch:

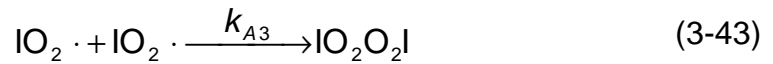
Der Abbruch der Kettenreaktion findet durch Radikalrekombination statt. Die drei häufigsten Reaktionen sind in den Gleichungen (3-39), (3-41), (3-43) aufgeführt:



$$r_{A1} = \frac{d[I \cdot]}{dt} = -k_{A1} \cdot [I \cdot] \cdot [I \cdot] \quad (3-40)$$



$$r_{A2} = \frac{d[IO_2 \cdot]}{dt} = -k_{A2} \cdot [I \cdot] \cdot [IO_2 \cdot] \quad (3-42)$$



$$r_{A3} = \frac{d[\text{IO}_2 \cdot]}{dt} = -k_{A3} \cdot [\text{IO}_2 \cdot] \cdot [\text{IO}_2 \cdot] \quad (3-44)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten aller drei Reaktionen haben in etwa die gleiche Größenordnung ($k_{A1} \approx k_{A2} \approx k_{A3} \approx 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und durch die schnelle Reaktion (3-32) liegen die Primärradikale $\text{I} \cdot$ in geringer Konzentration vor. Deshalb ist hauptsächlich die Reaktion (3-43) für den Kettenabbruch verantwortlich. Hierbei bildet sich durch Kombination zweier Peroxyradikale ein sogenanntes Tetraoxid, welches bei höheren Temperaturen unter Freisetzung von Sauerstoff zu einem Sauerstoffmischpolymer zerfällt [25, 26].

Zur Aufstellung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitsgleichung bei der Sauerstoffinhibierung kann man die bei der normalen Polymerisation beschriebenen Vereinfachungen verwenden. So gilt z. B. auch bei der Copolymerisation, dass die Geschwindigkeitskonstanten beim Kettenwachstum unabhängig vom Molekularmasse sind ($k_{\text{Sauerstoff } 1} \approx k_{\text{Sauerstoff } 2}$).

Bruttoreaktionsgeschwindigkeit:

Für die Berechnung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit sowie für die Abbruchreaktion gelten folgende Werte [20]:

$$\begin{aligned} k_{\text{Co-Wachstum}} &\approx 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ [M] &\approx 10 \text{ mol L}^{-1} \\ k_{A3} &\approx 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ [\text{IO}_2 \cdot] &\approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$r_{\text{Brutto}} \approx r_{\text{Co-Wachstum}} = k_{\text{Co-Wachstum}} \cdot [\text{IO}_2 \cdot] \cdot [M] \approx 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (3-45)$$

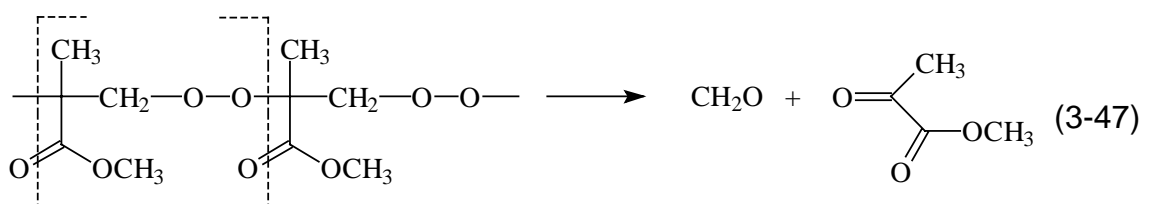
$$r_{A3} = k_{A3} \cdot [\text{IO}_2 \cdot] \cdot [\text{IO}_2 \cdot] \approx 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (3-46)$$

3.8.2 Konsequenzen der Copolymerisation mit Sauerstoff

Vergleicht man nun die Werte für die Copolymerisation mit denen für die normale Polymerisation, so sind drei Dinge festzuhalten:

- 1) Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation ist bedingt durch die langsame Reaktion der Peroxyradikale bei der Copolymerbildung um den Faktor $r_{\text{Brutto Copolymerisation}} / r_{\text{Brutto Polymerisation}} \approx 10^{-5} / 10^{-3} \approx 10^2$ schneller. Damit wird bei der Inhibierungsreaktion im Vergleich zur Polymerisation wesentlich weniger Copolymerisat gebildet.
- 2) Das Verhältnis von Kettenwachstum zu Kettenabbruch bestimmt die Kettenlänge der Polymere und somit den Polymerisationsgrad. Durch den langsameren Copolymerenwachstum wird bei der Inhibierungsreaktion also die Abbruchreaktion relativ zum Wachstum beschleunigt. Deshalb entstehen recht kurze Mischpolymerketten aus 20...200 Monomereinheiten.
- 3) Wegen der Sauerstoffanwesenheit liegt nur eine sehr geringe Konzentration an Primärradikalen vor und die normale Polymerisation kann nicht ablaufen solange Sauerstoff zur Verfügung steht.

Solange genügend Sauerstoff im Monomer gelöst ist, werden die Primärradikale schnell abgefangen und eine effektive Inhibierung der normalen Polymerisation tritt ein. Pro gebildetem Primärradikal werden etwa 10...100 Moleküle Sauerstoff zur Inhibierung verbraucht. Die bei der Inhibierung entstehenden Copolymere sind bis etwa 40 °C temperaturstabil, bei höheren Temperaturen kommt es zur thermischen Zersetzung. Hierbei bilden sich Verbindungen mit Carbonyl- oder Alkoholgruppen sowie radikalische Zersetzungsprodukte. Das Mischpolymer des Methacrylsäuremethylesters (3-47) zerfällt z. B. in Formaldehyd und Brenztraubensäuremethylester [24, 27, 28]:



Die durch den Zerfall der Mischpolymere gebildeten Verbindungen stellen neue Radikalquellen dar, so dass bei höheren Temperaturen eine reine Sauerstoffinhibierung schnell versagt. Werden jedoch zusätzlich noch Stabilisatoren eingesetzt, so sinkt der Sauerstoffverbrauch auf ein Molekül pro Primärradikal, so dass auch noch bei Temperaturen über 40 °C eine ausreichende Inhibierung gewährleistet ist. Weiterhin wird durch den Stabilisator die Mischpolymerbildung herabgesetzt.

3.8.3 Sauerstoffverbrauchskinetik

Die Kinetik des Sauerstoffverbrauchs kann aus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit des Kettenwachstums während der Inhibierungsperiode hergeleitet werden:

$$r_{\text{Brutto}} = - \frac{d[M]}{dt} = k_{\text{Co-Wachstum}} \cdot [IO_2 \cdot] \cdot [M] \quad (3-48)$$

Wie bei der radikalischen Polymerisation kann die Monomerkonzentration $[M]$ wegen der geringen Umsätze während der Inhibierungsperiode als konstant angesehen werden. Unter stationären Reaktionsbedingungen kann Radikalbildungs- und Abbruchgeschwindigkeit als gleich angenommen werden. Desweiteren seien die Geschwindigkeitskonstanten für das Mischpolymerwachstum als molmassenunabhängig zu werten und daher alle gleich groß. Für die Peroxyradikalkonzentration ergibt sich dann aus der Startreaktion (3-13) und dem Kettenabbruch (3-44):

$$[IO_2 \cdot] = \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_{\text{Start}} \cdot [I_2]}{k_{A3}}} \quad (3-49)$$

Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (3-49):

$$\begin{aligned} r_{\text{Brutto}} &= - \frac{d[M]}{dt} = k_{\text{Co-Wachstum}} \cdot [IO_2 \cdot] \cdot [M] \\ &= k_{\text{Co-Wachstum}} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_{\text{Start}} \cdot [I_2]}{k_{A3}}} \cdot [M] \end{aligned} \quad (3-50)$$

Die Initiatorkonzentration ändert sich während der Mischpolymerbildung nicht nennenswert und kann daher als konstant angesehen werden. Auch die Monomerkonzentration ist wegen der geringen Umsätze bei der Inhibierung als konstant anzusehen, so dass die Änderung der Monomerkonzentration mit der Zeit eine Konstante darstellt. Die Mischpolymerbildung stellt also eine Reaktion pseudo-erster Ordnung dar. Da pro Monomereinheit bei der Bildung der Mischpolymere genau ein Sauerstoffmolekül verbraucht wird, ergibt sich für die Sauerstoffkonzentrationsänderung:

$$r_{\text{Brutto}} = -\frac{d[M]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \text{konst.} \quad (3-51)$$

$$\Leftrightarrow \Delta [O_2] = -\text{konst.} \cdot \Delta t$$

Der Sauerstoffverbrauch ist also während der Inhibierungsperiode konstant. Dies ist auch ohne die Verwendung von Radikalstartern der Fall, da die Radikalbildungsrate, bis auf wenige Ausnahmen, unabhängig von $[M]$ und $[O_2]$ ist [29].

3.9 Initiator- und Inhibitorsysteme

In der Monomer- und Polymerchemie ist es wichtig die ablaufenden Radikalreaktionen kontrolliert steuern zu können. Aufgrund der unterschiedlichsten Einsatz- und Aufgabengebiete werden hierfür eine Vielzahl von Chemikalien verwendet. Bei Lagerung und Transport von Monomeren wird die Polymerisation durch geeignete Inhibitoren völlig unterbunden. Im Gegensatz dazu ist bei der Weiterverarbeitung der Monomere zu Polymeren eine schnelle Polymerisation, also eine geringe Stabilisierung der Monomere, erwünscht. Bei der Polymerproduktion wird oft eine enge Molmassenverteilung angestrebt die bei der radikalischen Polymerisation nur durch geeigneter Initiator/Stabilisator-Systeme gehandhabt werden kann.

3.9.1 Polymerisationssteuerung

Bei der idealen Polymerisationskinetik, wie in Kapitel 3.6 schon eingehend behandelt, ist zu erkennen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit proportional zu $[M]$ und $[I_2]^{0,5}$ ist. Hiermit wäre eine einfache Steuerung der Polymerisationsgeschwindigkeit über diese Konzentrationen möglich. Unter der Annahme dass die Initiatorkonzentration während der Polymerbildung konstant bleibt ($[I_2] \approx [I_2]_0$) ergibt sich aus Gl. (3-24).

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_{\text{Wachstum}} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_{\text{Start}}}{k_{\text{Abbruch}}}} \cdot \sqrt{[I_2]_0} \cdot t \quad (3-52)$$

Bei der Auftragung von $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ gegen die Zeit ergibt sich eine Gerade. Aus der Steigung dieser Geraden können durch weitere Untersuchungen die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. So kann anhand des Verbrauchs eines Stabilisators, der die Primärradikale abfängt, das Produkt aus $f \cdot k_{\text{Start}}$ ermittelt werden:

$$-\frac{d[\text{Stabilisator}]}{dt} = f \cdot k_{\text{Start}} \cdot [I_2] \quad (3-53)$$

Das verbleibende Verhältnis $k_{\text{Wachstum}} \cdot k_{\text{Abbruch}}^{-0,5}$ lässt sich durch die Bestimmung der mittleren Lebensdauer einer Polymerkette bestimmen. Die mittlere Lebensdauer τ^* ist durch das Verhältnis zwischen der Polymerradikalkonzentration und der Abbruchgeschwindigkeit gegeben und kann durch die Methode des rotierenden Sektors oder noch besser durch die Olaj-Methode berechnet werden [30, 31]. Bei letzterer wird mit einem pulsierenden Laser die Polymerisation initiiert und darauffolgend die Molmassenverteilung bestimmt.

$$\tau^* = \frac{[R\cdot]}{r_{\text{Abbruch}}} = \frac{[R\cdot]}{k_{\text{Abbruch}} \cdot [R\cdot]^2} = \frac{k_{\text{Wachstum}} \cdot [M]}{k_{\text{Abbruch}} \cdot k_{\text{Wachstum}} \cdot [R\cdot] \cdot [M]} = \frac{k_{\text{Wachstum}} \cdot [M]}{k_{\text{Abbruch}} \cdot r_{\text{Wachstum}}} \quad (3-54)$$

Mit den aus Gl. (3-53) und (3-54) gewonnen Geschwindigkeitskonstanten kann die Polymerisation mit den entsprechenden Monomer-, Initiator- und Stabilisator-Konzentrationen simuliert, gesteuert und vorausberechnet werden.

Jedoch gilt dieser ideale Fall nur im unter Monomerumsatzbereich ($\leq 1\%$). Bei höheren Umsätzen, wie in industriellen Massepolymerisationen üblich, haben weitere Effekte einen Einfluss. So ist festzustellen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{Abbruch} mit steigender Viskosität der Lösung abnimmt (Abb. 3-8).

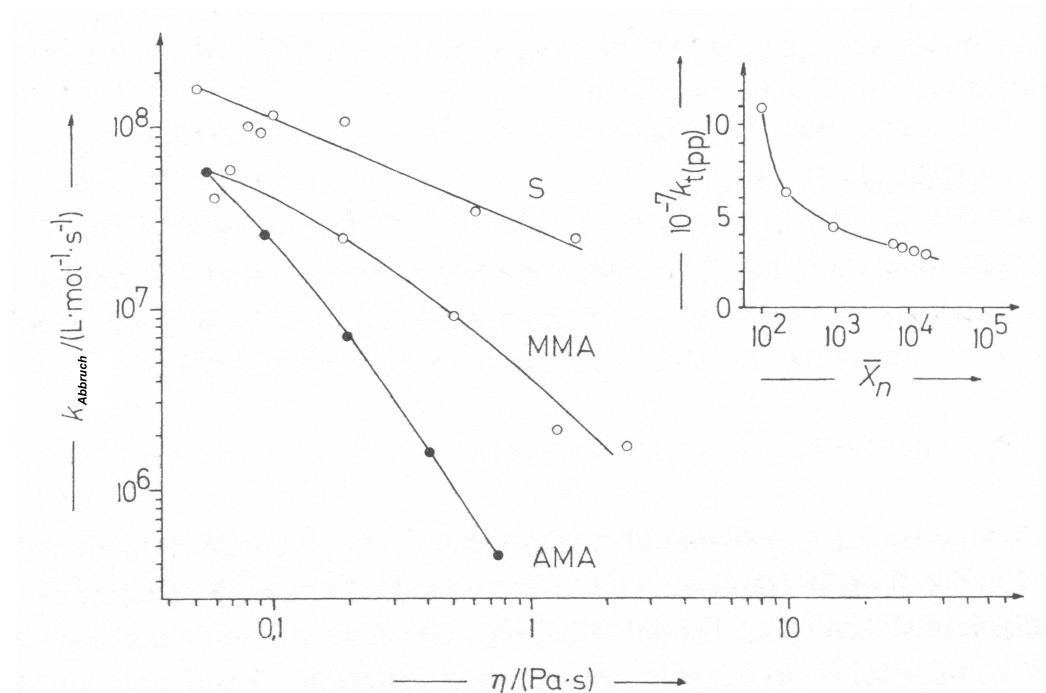


Abb. 3-8: Polymerisationsgrad- und Viskositätsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs durch Rekombination zweier Polymerradikale. Monomere: S = Styrol, MMA = Methylmethacrylat, AMA = Alkylmethacrylat [16].

Ursache ist die Diffusionshemmung der langen Polymerradikalketten, die die Rekombination zweier Radikalketten erschwert. Die Folge ist eine variierende Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion des Monomerumsatzes (Abb. 3-9).

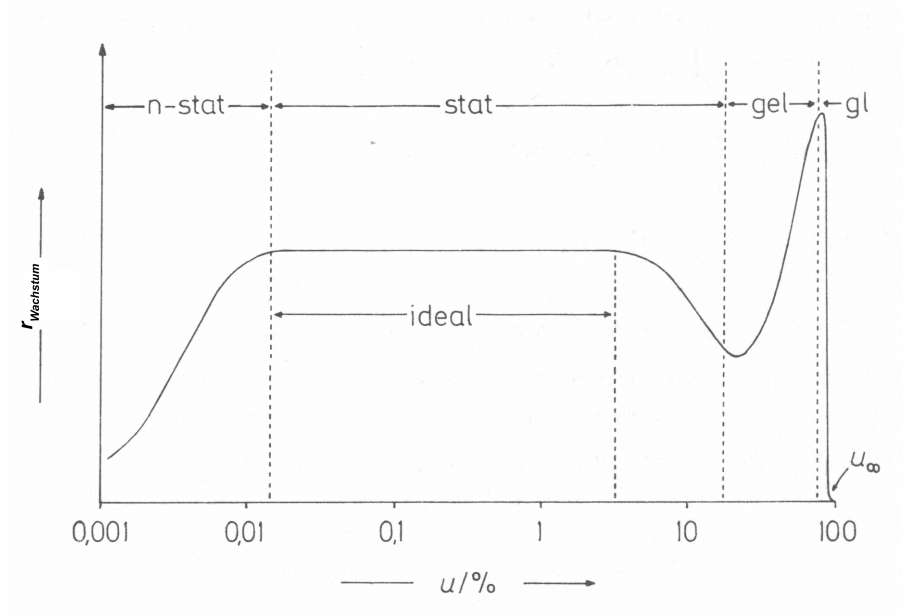


Abb. 3-9: Schematische Abhängigkeit von r_{Wachstum} vom Logarithmus des Monomerumsatzes U in % [16].

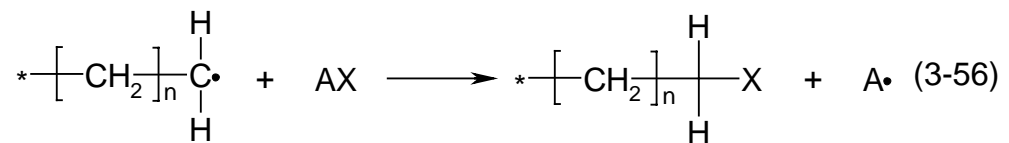
Die variierende Geschwindigkeit des Polymerwachstums wirkt sich auch auf den Polymerisationsgrad X aus. Zu Anfang der Polymerisation entstehen Polymerketten mit kleinerem Polymerisationsgrad als am Ende, da am Ende die Abbruchsreaktion stark gehemmt ist (Gel-Effekt). Polymere einer solchen Polymerisationsführung in Masse haben im Vergleich zu herkömmlichen Polymeren eine breitere und bimodale Molmassenverteilung. Um diesen unerwünschten Effekt zu beherrschen, ist es nötig die Polymerradikalkette durch Abbruchs- bzw. Übertragungsreaktionen (Kap. 3.9.2) mittels Fremdstoffen bei einem gewissen Polymerisationsgrad anzuhalten und eine einheitlichere Molmassenverteilung zu erreichen.

Diesem nicht idealen Verhalten wird in einem Potenzansatz Rechnung getragen (Gl. (3-55)). Hiermit kann sowohl der Gel-Effekt als auch anderen Effekte, die ein Abweichen von der Idealität bewirken, eingeschlossen werden.

$$r_{\text{Brutto}} \approx r_{\text{Wachstum}} = -\frac{d[M]}{dt} = k \cdot [I_2]^p \cdot [M]^q \quad (3-55)$$

3.9.2 Die Übertragungskonstanten der Mayo-Gleichung

Als Übertragung werden in der Polymerchemie solche Reaktionen bezeichnet in denen ein Radikal ein Elektron auf ein anderes Molekül (AX) im Austausch gegen ein Atom (X), meist Wasserstoff oder Halogene, überträgt.



Kinetisch betrachtet gilt aber eine Übertragung nur als solche, wenn durch das neue Radikal erneut eine Polymerkette gestartet wird. Ist hingegen das entstehende Radikal inaktiv, so gilt dieser Schritt als Abbruch. Unter Berücksichtigung dieser Kinetik werden anstelle der Übertragung die Begriffe Inhibition (Verhinderung), Retardation (Verzögerung) und Telomerisation (Übertragung) verwendet.

Bei der Übertragung eines Radikals auf Monomere, Initiatoren, Lösungsmittel oder Zusatzstoffe wird eine individuelle Polymerkette beendet und eine neue gestartet. Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades ist hier durch das Verhältnis zwischen Geschwindigkeit des Wachstums und aller Abbruchsreaktionen gegeben.

$$\overline{X}_n = \frac{r_{\text{Wachstum}}}{r_{\text{Abbruch}} + r_{\text{Übertragung1}} + r_{\text{Übertragung2}}} \quad (3-57)$$

Mit den zugehörigen Abbruchsreaktionskinetiken der Übertragungsreaktionen erhält man die Mayo-Gleichung. Hierbei ist $\overline{X}_{n,0}$ der Polymerisationsgrad für den Abbruch durch Rekombination r_{Abbruch} in Abwesenheit der anderen Übertragungsreaktionen. Es gelten die Gleichungen (3-58), (3-59):

$$\begin{aligned}
 r_{\text{Wachstum}} &= -\frac{d[M]}{dt} = k_{\text{Wachstum}} \cdot [R\cdot] \cdot [M] \\
 r_{\text{Abbruch}} &= r_{\text{Start}} = -\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_{\text{Abbruch}} \cdot [R\cdot] \cdot [R\cdot] \\
 r_{\text{Übertragung1}} &= -\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_{\text{Übertragung1}} \cdot [R\cdot] \cdot [M] \\
 r_{\text{Übertragung2}} &= -\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_{\text{Übertragung2}} \cdot [R\cdot] \cdot [AX]
 \end{aligned} \tag{3-58}$$

$$\overline{X}_{n,0} = \frac{r_{\text{Wachstum}}}{r_{\text{Abbruch}}} \tag{3-59}$$

Durch Umformung ergibt sich daraus die Mayo-Gleichung, die oft in zwei Formen, nämlich mit und ohne den Zusatzstoff AX, dargestellt wird [16]:

$$\frac{1}{\overline{X}_n} - \frac{1}{\overline{X}_{n,0}} = \frac{k_{\text{Übertragung1}}}{k_{\text{Wachstum}}} + \frac{k_{\text{Übertragung2}}}{k_{\text{Wachstum}}} \cdot \frac{[AX]}{[M]} = C_m + C_{AX} \cdot \frac{[AX]}{[M]} \tag{3-60}$$

$$\text{ohne AX:} \quad \frac{1}{\overline{X}_n} = C_m + \frac{1}{\overline{X}_{n,0}} = C_m + (2 \cdot f \cdot k_{\text{Start}}) \cdot \frac{[I_2]}{r_{\text{Wachstum}}}$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Übertragung zu Wachstum wird Übertragungskonstante C genannt. Diese Konstanten können durch die grafische Auftragung der Mayo-Gleichung über die Steigung und den Achsenabschnitt ermittelt werden. Mit dem Zusatzstoff AX, der nicht in die Startreaktion eingreifen darf, kann so der Polymerisationsgrad gesteuert werden (Abb. 3-10). Typische Werte für die Radikalübertragung auf das Monomer liegen zwischen 10^{-4} und 10^{-5} . Auf je 10.000 bis 100.000 Wachstumsschritte erfolgt also eine Übertragung auf ein Monomer und eine neue Kette wird gestartet.

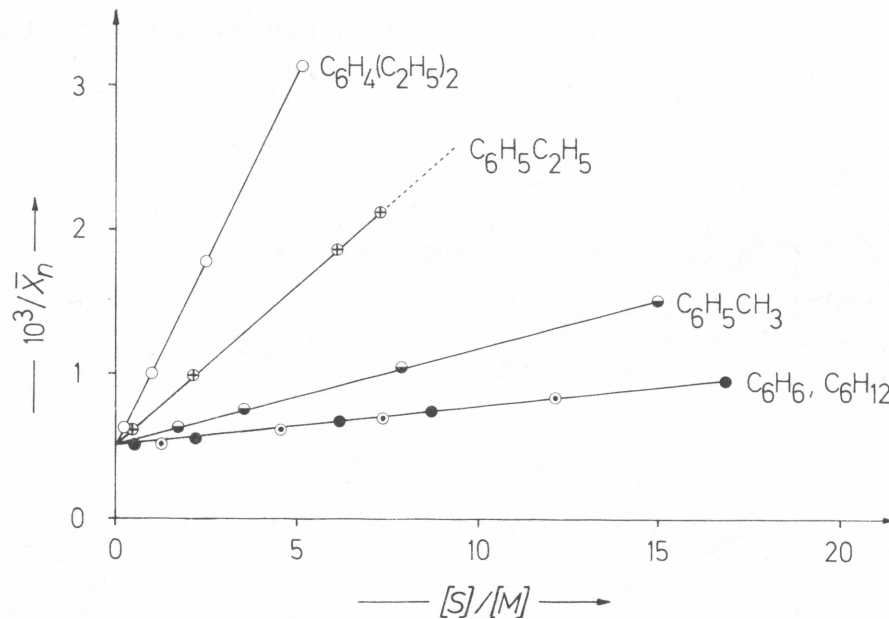


Abb. 3-10: Abhängigkeit der reziproken Zahlenmittel der Polymerisationsgrade von der Verdünnung des Monomeren M mit verschiedenen Lösungsmitteln S bei 100 °C [16].

Auch für die Wirksamkeit von Stabilisatoren wird die Übertragungskonstante als Messgröße genutzt. Je größer diese ist, umso schneller findet eine Übertragung statt und desto effektiver kann die Polymerisation gestoppt werden. Kinetisch gesehen bedeutet diese Übertragung bei den Inhibitoren einen Abbruch, da die Stabilisatorradikale keine weitere Polymerisation auslösen.

Die hohen Übertragungskonstanten einiger Lösungsmittel werden technisch bei der Telomerisation genutzt. So wird Tetrachlorkohlenstoff oft als Lösungsmittel gegen einen zu große Polymerisationsgrad genutzt. Auch werden gezielt Regler wie Thiole verwendet, die schon in geringen Mengen den Polymerisationsgrad drastisch herabsetzen. In vielen Fällen sind hohe Polymerisationsgrade unerwünscht, da diese Produkte wegen der hohen Schmelzviskosität schwieriger zu verarbeiten sind oder gar im Reaktor vernetzen. Zwar wären geringere Polymerisationsgrade auch mit höheren Initiatorkonzentrationen erreichbar, doch damit gingen auch größere Polymerisationsgeschwindigkeiten und die damit verbundene

Wärmeabfuhrproblematik einher, so dass erstere Methode die elegantere Lösung darstellt. In Tab. 3-4 sind einige Übertragungskonstanten aufgelistet [16].

Tab. 3-4: Übertragungskonstanten einiger Verbindungen bei der Polymerisation von Styrol (60°C) [16].

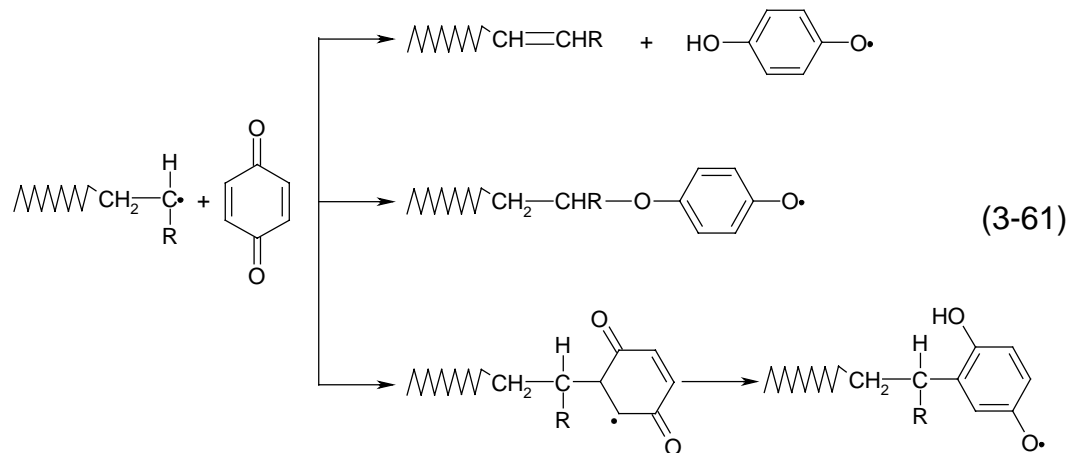
Überträger	$10^{-6} \cdot C_{AX}$
<i>Monomere</i>	
Styrol	60
<i>Polymere</i>	
Polystyrol	200
<i>Lösungsmittel</i>	
Benzol	2
Cyclohexan	3
Ethylbenzol	70
Tetrachlorkohlenstoff	12.000
Tetrabromkohlenstoff	250.000.000
<i>Initiatoren</i>	
Azobisisobutyronitril	10
Dibenzoylperoxid	50.000
<i>Inhibitoren</i>	
p-Benzochinon	570.000.000
Chloranilin	950.000.000
<i>Regulatoren</i>	
1-Dodecanthiol	15.000.000

3.9.3 Stabilisatoren und Retarder

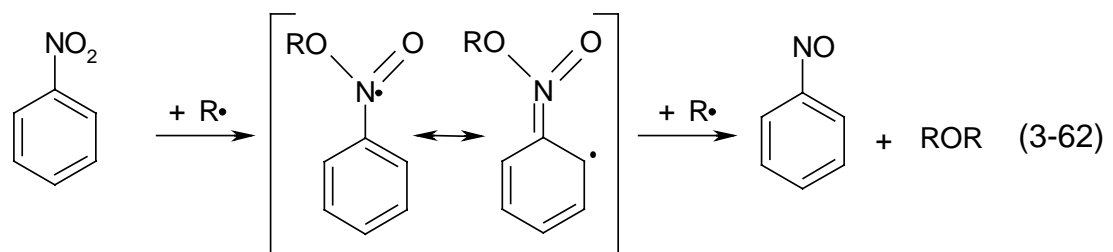
Im Laufe der Prozessentwicklung zur Herstellung polymerisations-empfindlicher Substanzen sind eine Vielzahl von Stabilisatoren entwickelt und getestet worden [32]. In der Praxis werden bei den (Meth-)acrylaten und deren Polymeren hauptsächlich Phenothiazin (PTZ) und Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) verwendet [33, 34]. Bei der Styrol/Polystyrol Herstellung kommt p-Benzochinon als Inhibitor und Nitrobenzol als Retarder zum Einsatz [16].

3.9.3.1 Benzochinon/Nitrobenzol

Bei der Styrolpolymerisation in Gegenwart von Benzochinon werden alle gebildeten Radikale sofort mit dem Inhibitor zu polymerisationsinaktiven Radikalen umgesetzt. Dabei wird das Benzochinon durch Kettenübertragung oder Addition verbraucht. Wobei es für letztere Reaktion zwei Möglichkeiten gibt:



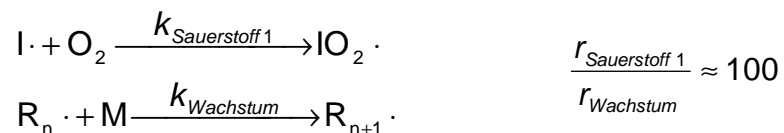
Bei der Anwesenheit von O_2 kann man Hydrochinone als Ausgangsstoff einsetzen, die dann mit O_2 zu den Chinonen oxidiert werden. Damit steht bei der Styrollagerung auch nicht mehr so viel O_2 für die Hydroperoxidbildung zur Verfügung, so dass damit die Bildung potenzieller Radikalquellen durch O_2 verringert wird. Die Wirkungsweise von Nitrobenzol beruht auf der direkten Reaktion mit Polymer- oder Primärradikalen ohne Übertragungsreaktion. Das gebildete Nitrobenzylradikal kann mit einem weiteren Radikal zu der entsprechenden Nitrosoverbindung weiterreagieren:



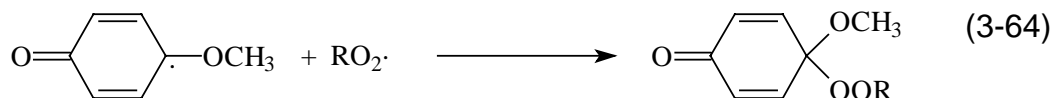
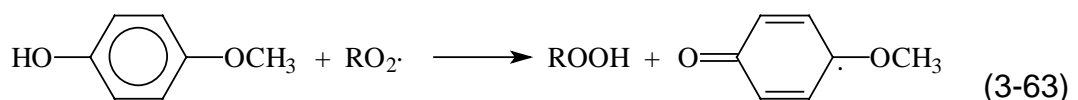
3.9.3.2 Hydrochinonmonomethylether (MeHQ)

Für die Lagerung von Acryl- und Methacrylsäure kommt Hydrochinonmonomethylether, einer der vielen auf Phenol basierenden Stabilisatoren, zum Einsatz. Der Stabilisator ist auf die Anwesenheit von Sauerstoff angewiesen, da eine Reaktion von MeHQ mit den Polymer- und Initiatorradikalen aufgrund zu kleiner Übertragungsraten nicht abläuft und so die Polymerisation nicht verhindert werden kann.

Durch die Anwesenheit von Sauerstoff reagieren die Radikale schnell zu Peroxyradikalen, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Peroxyradikalbildung z. B. in Acrylsäure etwa 100 mal schneller als die Polymerisationsgeschwindigkeit ist [35, 36]. Es gilt [20]:



Mit den gebildeten Peroxyradikalen kann nun der Lagerstabilisator reagieren. Im ersten Schritt bildet sich ein mesomeriestabilisiertes Stabilisatorradikal, welches mit einem weiteren $\text{RO}_2 \cdot$ Radikal abreagiert. Hierbei werden pro Molekül Stabilisator jeweils zwei Peroxyradikale abgefangen [37]:



Jedoch sind bei speziellen ESR Messungen und Quantenpulsexperimenten mit MeHQ auch Stabilisatorradikale nachgewiesen worden, die durch direkte Wasserstoffübertragung auf Alkylradikale entstanden sein könnten [38, 39].

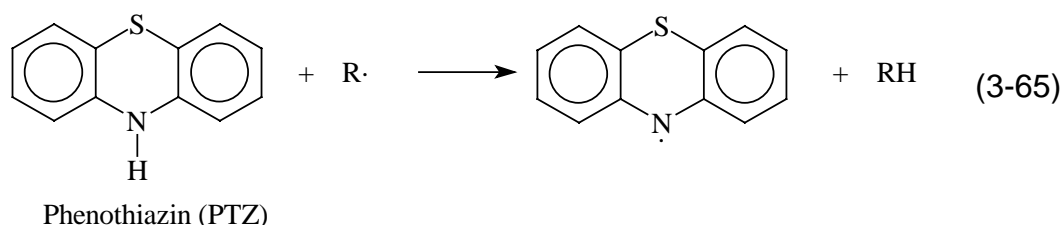
Da MeHQ standardmäßig mit etwa 200 ppm (g g^{-1}) den Monomeren zugesetzt wird, ist Sauerstoff, der sich nur mit ca. 60 ppm (g g^{-1}) in den Monomeren löst, der stabilitätsbestimmende Faktor. Deshalb ist bei der

Lagerung von Acryl- und Methacrylsäure stets auf eine ausreichende Luftsättigung zu achten. Hierzu sind in den großen Lagertanks Umwälzpumpen und Belüftungsrohre eingebaut, um eine gleichverteilte Sauerstoffkonzentration im ganzen Lagertank zu erreichen.

Das Stabilisatorsystem MeHQ / O₂ zeigt einen synergistischen Einfluss, da Sauerstoff bzw. MeHQ alleine nur schlechte Stabilisatoren darstellen, zusammen aber bewirken sie bei Lagerbedingungen eine starke Stabilitätserhöhung. Sauerstoff wird hier als Primärstabilisator und MeHQ als Sekundärstabilisator, der die Weiterreaktion der gebildeten Peroxyradikale verhindert, bezeichnet. In Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die größte Stabilität nicht bei den höchsten Sauerstoffkonzentrationen vorliegt [40]. Vielmehr zeigt sich, dass bei Magerluftsättigung (10 % (L L⁻¹) Sauerstoff) die Monomerstabilität größer ist als bei Luftsättigung der Monomere. Dies ist damit zu erklären, dass durch hohe Sauerstoffkonzentrationen die Bildung von Copolymerisat (siehe Kap. 3.8), das beim Zerfall neue Radikale bildet, beschleunigt wird. Diese zusätzliche Radikalquelle bewirkt die geringere Stabilität der Monomere [41].

3.9.3.3 Phenothiazin (PTZ)

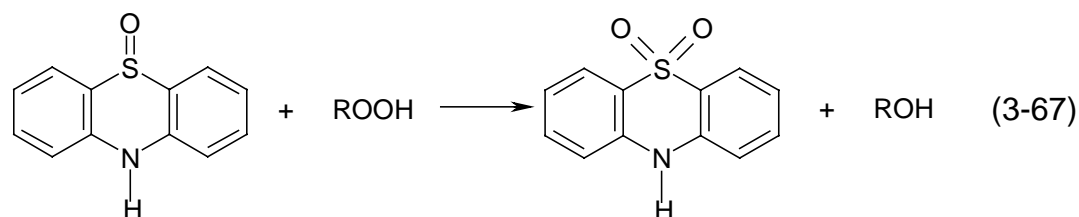
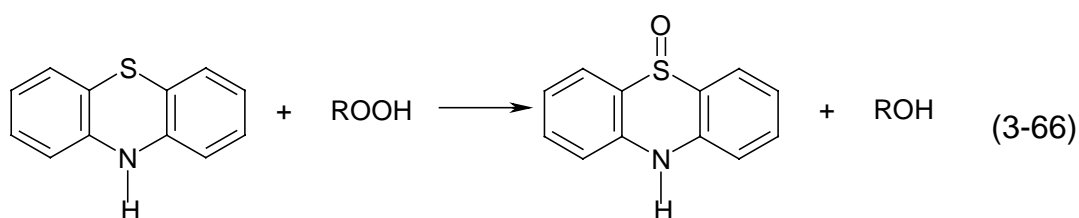
Phenothiazin wird zur effektiven Vermeidung der Polymerisation während der Herstellung von Acryl- und Methacrylsäure verwendet. Auch als Antioxidationsmittel findet PTZ in der Pharmaproduktion Verwendung. Die Inhibierung kommt durch eine Wasserstoffübertragung nach dem Reaktionsmechanismus (3-65) zustande:



Das bei der Reaktion (3-65) gebildete Radikal ist mesomeriestabilisiert und daher sehr reaktionsträge, so dass eine weitere Polymerisation nicht stattfinden kann. Phenothiazin kann sowohl direkt mit Alkyl- als auch mit

Peroxyradikalen reagieren. Daher ist Sauerstoff, der für die Umwandlung von Alkyl- zu Peroxyradikalen notwendig ist, bei der Inhibierung mit PTZ nicht notwendig. Dieser Vorteil, dass PTZ direkt in der Lage ist, die Alkylradikale abzufangen, macht ihn bei hohen Temperaturen und anaeroben Bedingungen zu einem effektiven Stabilisator. Bei Sauerstoffanwesenheit und höheren Temperaturen ist die Oxidation von PTZ direkt mit Sauerstoff möglich. Hierdurch kommt es zu einem erhöhten Stabilisatorverbrauch, der dann nicht mehr zur Inhibierung und als Radikalfänger zur Verfügung steht. Deshalb wirkt sich eine zu große Sauerstoffkonzentration in Verbindung mit PTZ negativ auf die Stabilität von Monomeren aus [40, 42].

Ein weiterer Aspekt der Polymerisationsinhibierung beruht auf der Wirkung von PTZ als Zersetzer gebildeter Peroxide, ohne dass es zu einer radikalischen Kettenreaktion durch den Peroxidzerfall kommen kann [32]. Hierbei reagiert PTZ unter Oxidation des eigenen Moleküls mit auftretenden Hydroperoxiden (Gl. (3-66) und (3-67)).



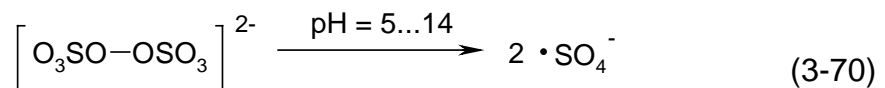
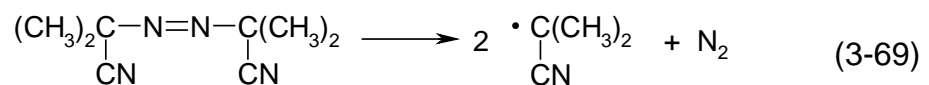
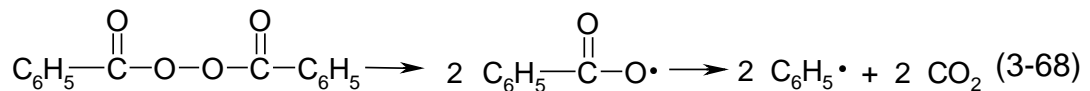
Für die Weiterverarbeitung der Monomere zu Kunststoffen ist es notwendig, dass die Polymerisation nicht total verhindert wird und die Inhibierungsperiode nicht zu lange dauert. Dies ist jedoch bei PTZ aufgrund seiner idealen Eigenschaften als Radikalfänger der Fall, so dass PTZ nur zur Prozessstabilisierung, nicht aber zur Lagerstabilisierung geeignet ist. Des weiteren bilden sich bei der Oxidation von PTZ auch noch farbige Abbauprodukte, die bei der Herstellung von durchsichtigen Polymeren unerwünscht sind. Für die Lagerung und den Transport der Monomere wird daher MeHQ verwendet [16].

3.9.4 Initiatorsysteme

Bei den Initiatorsystemen ist die Einteilung nach Gruppen, die sich im Mechanismus der Primärradikalbildung unterscheiden, möglich. Danach kann man zwischen drei Gruppen unterscheiden:

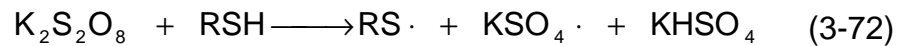
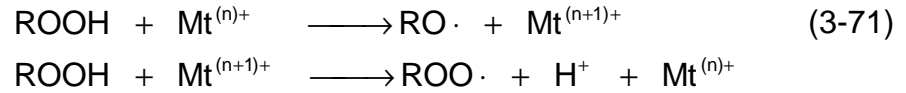
- 1) Thermische Initiatoren
- 2) Redox-Initiatoren
- 3) Photo-Initiatoren

Die erste Gruppe umfasst Verbindungen, bei denen schon bei niederen Temperaturen eine homolytische Dissoziation in zwei Radikale stattfindet. Dies ist oft bei Sauerstoff/Sauerstoff-Bindungen (Hydroperoxide, Peroxide, Perester, Persulfate) der Fall. Auch Disulfide und Azoverbindungen zerfallen schnell [43, 44]. Klassische Vertreter sind z. B. Benzoylperoxid (BPO), N,N-Azobisisobutyronitril (AIBN) und Kaliumpersulfat (Gl.(3-68) bis (3-70)). So kommen z. B. in der Polyacrylsäureherstellung durch Lösungspolymerisation Kaliumpersulfat und Wasserstoffperoxid als Initiatorsysteme zum Einsatz.



Die zweite Gruppe zeichnet sich dadurch aus, dass Radikale durch eine Redoxreaktion entstehen. Ist das Redoxpaar in der Polymerisationsmatrix nicht komplett, findet auch keine Radikalbildung statt [45, 46]. So kann durch die Konzentration eines Redoxpartners die Radikalbildungsrate kontrolliert werden. Wichtige Beispiele hierfür sind Systeme aus Peroxiden und Metallionen sowie Mercaptane und Kaliumpersulfat. Bei der Lagerung von

Monomeren unter Luftsauerstoff bilden sich Peroxide. Diese können dann schon durch Verunreinigungen mit Metallionen (Mt) zersetzt werden und Primärradikale bilden:



Die dritte Gruppe polymerisationsauslösender Radikale sind solche, die photochemisch gebildet werden [47]. So absorbieren Azogruppen wie z. B. in AIBN bei 350 nm Licht und dissoziieren als Folge dessen. Mit Hilfe solcher Initiatoren ist es möglich, Polymerisationen bei tiefen Temperaturen durchzuführen.

3.10 Einfluss von Verunreinigungen auf die Polymerisation

Bei der thermischen Polymerisation werden bei völligem Ausschluss von Fremdinitiatoren (z. B. Nebenprodukte, Strahlung, Sauerstoff) die Primärradikale aus dem Monomer gebildet. Beispiele für diesen auch als spontane oder selbstinitiierte Polymerisation bezeichneten Mechanismus sind Styrol und Methylmethacrylat. Die Selbstinitiiierung ist schwer von der anscheinend spontanen Polymerisation zu unterscheiden, denn bei vielen Monomeren wird meist durch kleinste Mengen von Fremdinitiatoren die Polymerisation ausgelöst. Welcher Wachstumsinitiiierungsschritt letztendlich vorliegt, bedarf genauerer Untersuchungen von Dissoziationsenergien, Radikalstabilisierungen und Orbitalmodellrechnungen der verschiedenen Monomere. Wie sich gewisse Verunreinigungen speziell bei Reaktionen von und mit (Poly-)Acrylsäure auswirken, ist in den nächsten Kapiteln erläutert.

3.10.1 Acrolein

Bei der Acrylsäureherstellung ist Acrolein eines der Hauptnebenprodukte. Da im Acrolein beide Doppelbindungen polymerisiert werden können, treten eine Vielzahl von Verknüpfungsmöglichkeiten auf. Neben der Vernetzung durch Kettenübertragung führt die Polymerisationsfähigkeit sowohl von Vinyl- wie Aldehydgruppe zu einer weiteren Vernetzung. Letztere Einheiten können sich zu sechsgliedrigen Ringen vereinen (Abb. 3-11).

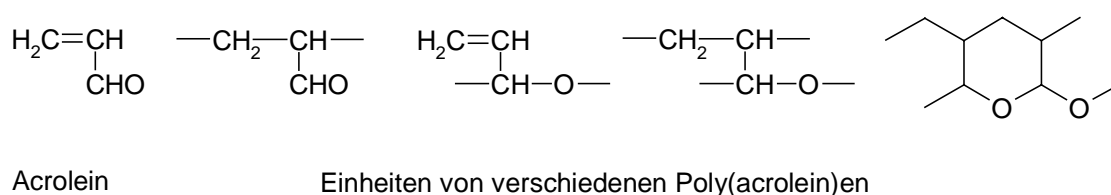


Abb. 3-11: Acrolein und einige der möglichen Poly(acrolein)einheiten, die für die Vernetzung bei der Polymerisation von Acrolein verantwortlich sind.

Aufgrund der leichteren Polymerisierbarkeit der Aldehyde und der Wirkung als Vernetzer stellt Acrolein bei der Acrylsäureaufarbeitung ein unerwünschtes Nebenprodukt dar, was möglichst vor der thermischen Aufarbeitung der Acrylsäure abgetrennt werden sollte. Auch sind Aldolreaktionen mit der Acrylsäure möglich, die zu Ausbeuteverlusten und weiteren Nebenprodukten führen.

3.10.2 Polyester

Als Konkurrenzreaktion zur radikalischen Polymerisation steht die Wasserstofftransferpolymerisation, bei der Polyester als Produkte entstehen. Mit Acrylsäure und Triphenylphosphinen können damit Polyester mit großen Molmassen hergestellt werden. Mit anderen Basen (z. B. Pyridin) entstehen niedermolekulare Polyester [48]. Die Reaktion läuft dabei über ein Zwitterion ab, und ein Teil der Polymere enthält das Phosphin als Kettenrest

(Abb. 3-12). Um größere Ausbeuteverluste bei der Polyacrylsäureherstellung durch Polyester zu vermeiden, sollten Lewis Basen als Verunreinigung vermieden werden.

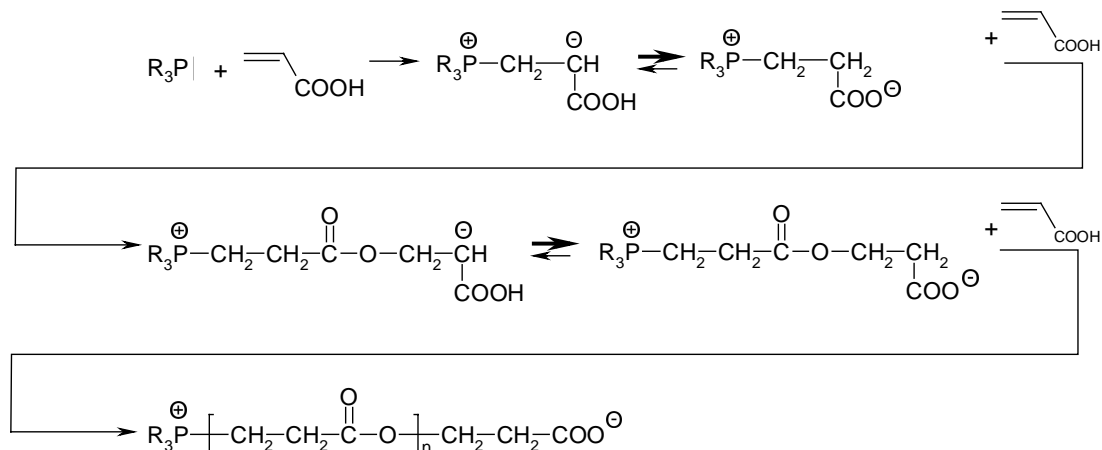


Abb. 3-12: Mechanismus der Reaktion von Acrylsäure mit Phosphinen zu Polyestern.

3.10.3 Diacrylsäure

Diacrylsäure (DiAA) ist als Ester aus zwei Acrylsäuremolekülen aufzufassen und kann bei weiterer Reaktion mit Acrylsäure zu den in Kap. 3.10.2 erwähnten Polyestern reagieren. Jedoch werden für die Bildung von Diacrylsäure keine Lewis Basen als Katalysatoren benötigt. Vielmehr läuft die Reaktion in reiner Acrylsäure schon bei geringen Temperaturen ab und kann nicht wie die radikalische Polymerisation durch Zusatz von Stabilisatoren verhindert werden. Deshalb ist Acrylsäure bei der Lagerung einem ständigen Alterungsprozess durch die Diacrylsäurebildung ausgesetzt, was die Qualität des Produktes zunehmend verschlechtert. Untersuchungen zur Bildungsgeschwindigkeit von Diacrylsäure zeigen einen starken Einfluss der Wasserkonzentration in Acrylsäure. Mit steigendem Wasseranteil steigt die Bildungsgeschwindigkeit exponentiell an. DiAA ist als in situ Inhibitor für radikalische Polymerisationen bekannt [62] und kann wie andere Lösungsmittel eine Veränderung der Assoziatstrukturen (Kap. 3.10.4) bewirken [49, 50].

3.10.4 Lösungsmittel

Wie aus der Mayo Gleichung hervorgeht, kann mit der Art und Konzentration eines Lösungsmittels bei einer Polymerisation der Polymerisationsgrad gesteuert werden. Jedoch wird in der Mayo Gleichung nur das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Übertragungsreaktionen auf das Monomer und auf das Lösungsmittel berücksichtigt. Für viele hauptsächlich unpolare Monomere kann damit auf einfache Weise im Voraus eine Molmassenabschätzung vorgenommen werden. Bei polaren Monomeren wie Acrylsäure sind jedoch noch andere Effekte bei der Verdünnung mit einem Zusatzstoff zu berücksichtigen. Aufgrund der Carboxylgruppe bilden sich in der Flüssigkeit verschieden Assoziate, die über Wasserstoff-Brückenbindungen miteinander verbunden sind. Diese Assoziate beeinflussen Molmassenverteilung und Polymerisationsgeschwindigkeit bei der Bulkpolymerisation von Acrylsäure. Von Laborie [49, 50] werden drei verschiedene Assoziatstrukturen diskutiert:

- 1) cyclische Dimere
- 2) lineare Dimere
- 3) lineare Oligomere

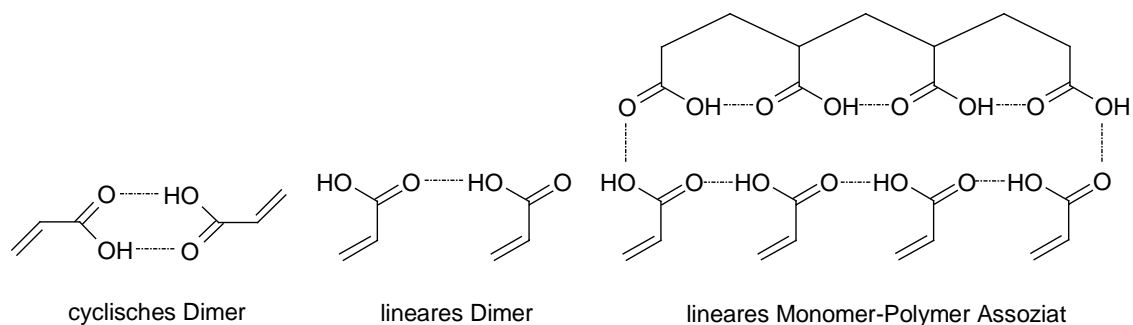


Abb. 3-13: Die verschiedenen Assoziatstrukturen von Acrylsäure.

Um den Einfluss der Lösungsmittel darzustellen, sind diese in zwei Gruppen unterteilt: polare (MeOH, H₂O, Dioxan) und unpolare (Toluol, n-Hexan, CHCl₃, CCl₄). MeOH, H₂O und Dioxan lagern sich an die Assoziate an und führen zu einer 3D-Struktur. Im Fall von Wasser als Lösungsmittel für

Acrylsäure steigt die Viskosität der Lösung aufgrund der größeren Assoziate an. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des AA/H₂O-Gemischs nimmt mit steigendem H₂O Anteil zu, da die Viskositätserhöhung die Monomerverdünnung überkompensiert. In unpolaren Lösungsmitteln ist eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit zu beobachten. Auch bei CHCl₃ und CCl₄, die normalerweise als gute Übertragungsreaktionsreagenzien bekannt sind, ist dies zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die unpolaren Zusatzstoffe die Monomerassoziate und die Monomer-Polymer-Assoziate (Abb. 3-13) zerstört werden. Denn mit Hilfe der Polyacrylsäureketten werden die linearen Monomerassoziate stabilisiert, diese „Vororientierung“ der Monomere führt zu einer schnelleren Polymerisationsgeschwindigkeit. Dieser, als Matrix-Effekt bezeichnete Vorgang, ist im Fall einer Konzentration von ca. 15 % Toluol nicht mehr wirksam. In Abb. 3-14 ist zu sehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Lösungsmittelkonzentration absinkt, um sich dann auf einem konstanten Niveau einzupendeln.

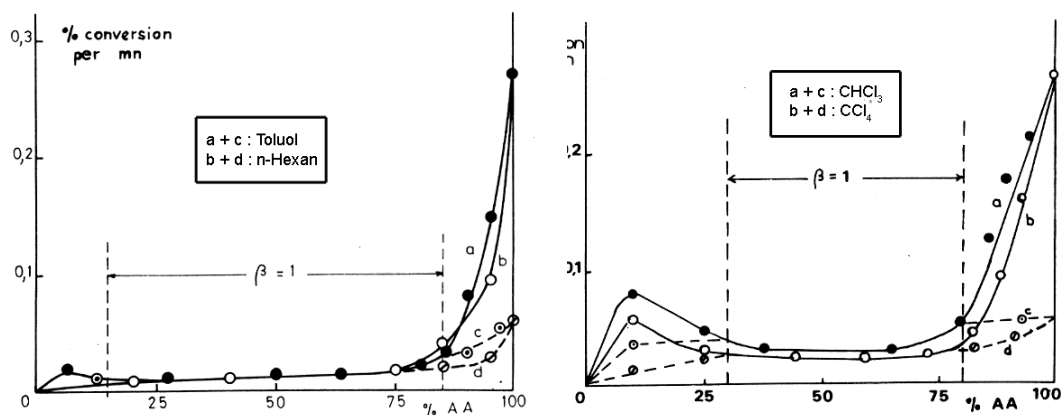


Abb. 3-14: Veränderung der stationären (a, b) und der initialen Polymerisationsgeschwindigkeit (c, d) als Funktion der Acrylsäure-Konzentration (AA) in verschiedenen Lösungsmitteln [49, 50].

Der Einfluss der Monomerstruktur auf das Polymerisationsverhalten macht sich speziell bei polaren Monomeren mit der Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen (Acrylsäure, Methacrylsäure) auszubilden stark bemerkbar. Deshalb wirken sich Lösungsmittel und Verunreinigungen, die eine Veränderung der Assoziatstrukturen bewirken, direkt auf das Polymerisationsverhalten aus.

4 Experimentelle Arbeiten

Hauptsächlich waren die Untersuchungen auf Acrylsäure fokussiert, da dort die größten Verbesserungen bei der Herstellung zu erwarten waren. Um die Vorhersagbarkeit der Monomerstabilität auszuweiten wurden Messungen mit vier Acrylsäureester durchgeführt.

Folgende Monomere wurden untersucht:

- 1) Acrylsäure (AA)
- 2) Methylacrylat (MeA)
- 3) Ethylacrylat (EtA)
- 4) Butylacrylat (BuA)
- 5) 2-Ethylhexylacrylat (EHA)

Der Sauerstoff- und Stabilisatorverbrauch wurde als Funktion folgender Parameter untersucht:

- 1) Temperatur
- 2) Konzentration und Art des Stabilisators
- 3) N₂- und Luftatmosphäre
- 4) Verunreinigungen aus dem Produktionsprozess (Aldehyde, Metallionen)

In Anlehnung an die Produktionsbedingungen wurde bei allen Untersuchungen auf den Einsatz von Radikalstartern verzichtet. Die Radikalbildungsraten sind deshalb sehr gering und Radikale werden nur durch Höhenstrahlung, thermische Bindungsspaltung sowie durch Nebenprodukte und Verunreinigungen gebildet.

4.1 Variation der Versuchsparameter

4.1.1 Temperatur

Die Lagerung von Acryl- und Methacrylsäure findet in frostsicheren Tanks bei durchschnittlich 20...25 °C statt, im Aufarbeitungsprozess werden Temperaturen von 130...150 °C erreicht. Bei Temperaturen von 20...40 °C ist die Stabilität der Monomere so groß, so dass ein sehr geringer Sauerstoff- / Stabilisatorverbrauch und eine lange Inhibierungsperiode die Folge sind. Die Versuchstemperaturen wurden deshalb in Anlehnung an reale Bedingungen und unter Berücksichtigung messtechnischer Problemstellungen variiert. Um die Versuchszeiten nicht überproportional ansteigen zu lassen, wurde die Inhibierungsdauer und der Sauerstoff- und Stabilisatorverbrauch bei Temperaturen von 40...90 °C gemessen. Messungen bei höheren Temperaturen wurden wegen der Polymerisationsgefahr weitestgehend vermieden.

4.1.2 Konzentration und Art des Stabilisators

Die Untersuchungen wurden mit Phenothiazin (PTZ) und Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) als Stabilisatoren durchgeführt. Die Sauerstoff- und Stabilisatorverbrauchsmessungen wurden je nach Monomer bei verschiedenen Stabilisatoranfangskonzentrationen durchgeführt (Tab. 4-1).

Tab. 4-1: PTZ- und MeHQ-Konzentrationen in den Monomeren bei den Stabilisator- und Sauerstoffverbrauchsmessungen.

Monomer	Stabilisatorverbrauch		Sauerstoffverbrauch	
	[PTZ] / ppm	[MeHQ] / ppm	[PTZ] / ppm	[MeHQ] / ppm
Acrylsäure	0...500	0...200	0...50	0...200
Methylacrylat	-	0...15	-	0...15
Ethylacrylat	-	0...15	-	0...15
Butylacrylat	-	0...15	-	0...15
2-Ethylhexylacrylat	-	0...15	-	0...15

Im Zuge der Untersuchungen zeigte sich, dass PTZ im Vergleich zu MeHQ der effektivere Stabilisator ist. Weiter konnte festgestellt werden, dass Acrylsäure wesentlich polymerisationsanfälliger als die Acrylsäureester ist. Deshalb wurde bei allen Acrylaten auf die Untersuchung von PTZ als Stabilisator verzichtet.

4.1.3 N₂- und Luftatmosphäre

Aufgrund des aus der Literatur bekannten Einflusses von Sauerstoff auf die Stabilisatoren und die Polymerisation (siehe Kapitel 3.7 und 3.8) wurden alle Untersuchungen unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

4.1.4 Verunreinigungen aus dem Produktionsprozess

Im Produktionsprozess kommt es durch Korrosion und Nebenreaktionen immer zum Eintrag oder sogar zur Anreicherung von Nebenprodukten und Verunreinigungen. Speziell im Aufarbeitungsprozess können diese die Produktqualität verschlechtern und zu vermehrter Polymerbildung führen. Um Produktionsprobleme und Ausbeuteverluste zu minimieren, wurden Untersuchungen mit Nebenprodukten und Verunreinigungen gemacht, die in zwei Gruppen unterteilt werden können. Die erste Gruppe umschließt die Metallionen die durch Korrosion und Kontakt mit den Metallbauteilen der Anlage in die Acrylsäure gelangen können. Die zweite Gruppe besteht aus Aldehyden, die als Nebenprodukte bei der Acrylsäureherstellung vorkommen. Folgende Verunreinigungen und Nebenprodukte wurden untersucht:

- 1) Fe³⁺-Ionen
- 2) Ni²⁺-Ionen
- 3) Cr³⁺-Ionen
- 4) Acetaldehyd
- 5) Propionaldehyd
- 6) Benzaldehyd
- 7) Furfural

4.2 Experimentelle Vorgehensweise

4.2.1 Inhibierungsperiode / Polymerisationsbeginn

Um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Stabilität der Monomere zu untersuchen, wurden diskontinuierliche Polymerisationsversuche zur Bestimmung der Inhibierungsdauer gemacht. Die Polymere von Acrylsäure mit größeren Molmassen ($\bar{M} \geq 100000$) sind in ihren Monomeren nicht löslich und fallen aus [51]. Die Polymerisation wird ohne Radikalstarter durchgeführt, was geringe Polymerradikalkonzentrationen bedeutet. Folglich ist die Abbruchsreaktion durch Radikalrekombination entsprechend unwahrscheinlich (siehe auch Kapitel 3.7 und 3.8) und der Polymerisationsgrad so groß, dass schon bei Monomerumsätzen $\geq 1\%$ Polymere mit $\bar{M} \geq 100000$ entstehen. Dies ist als Trübung durch die Ausfällung von Polyacrylsäure zu erkennen. Das Ende der Inhibierungsperiode in AA wurde deshalb durch das Auftreten der ersten Ausfällung identifiziert. Die Polymere der Acrylsäureester sind im Monomer löslich. Deshalb wurde das Ende der Inhibierungsperiode neben der Kontrolle der ersten sichtbaren Polymerbildung zusätzlich durch Messungen der Veränderung des Brechungsindex festgestellt.

4.2.2 Sauerstoffverbrauch

Der Sauerstoffverbrauch der Monomere wurde in kontinuierlich betriebenen Rührkesseln gemessen. Die Kinetik des Verbrauchs wurde hierbei in Abhängigkeit von Temperatur, Stabilisator und Verunreinigung untersucht. So ergeben sich für die einzelnen Parameter individuelle O_2 -Verbrauchskurven. Durch eine Auftragung der Sauerstoffkonzentration gegen die Verweilzeit werden aus dem linearen Verlauf die verschiedenen Sauerstoffverbrauchsraten in ppm/h ermittelt.

Die Qualität der Acrylate kann von Charge zu Charge schwanken, was zu unterschiedlichen Sauerstoffverbrauchsraten der einzelnen Monomerchargen führt. Deshalb muss für eine Versuchsreihe das selbe Monomer verwendet werden. Hierzu wurden 10 Liter des entsprechenden Monomers in einem

Behälter gemischt und dann bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, um bei Bedarf für die Versuchsreihe entnommen werden zu können. Aufgrund des Einsatzes verschiedener Monomerkargen sind die verschiedenen Versuchsreihen nur qualitativ miteinander zu vergleichen.

4.2.3 Stabilisatorverbrauchsmessung

Parallel zu den Sauerstoffverbrauchsmessungen werden nach Erreichen des stationären Betriebszustands in den kontinuierlich betriebenen Rührkesseln Monomerproben entnommen und anschließend die Konzentrationen der Stabilisatoren mit einer entsprechenden HPLC-Analytik bestimmt. Zusätzlich wurden Untersuchungen zum Stabilisatorverbrauch in diskontinuierlich betriebenen Rührkesseln unter verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt.

4.2.4 Korrelation zwischen O_2 - / Stabilisatorverbrauch und Stabilität

Inwieweit vom Sauerstoffverbrauch Rückschlüsse auf die Stabilität der Monomere gezogen werden können, war ein weiteres Ziel der Untersuchungen. Hierzu wurden die Sauerstoffverbrauchsggeraden bis zu einem Sauerstoffgehalt von 0 ppm (Beginn der Polymerisation) extrapoliert und die dazugehörige Inhibierungsperiode mit den diskontinuierlich durchgeführten Polymerisationsversuchen verglichen (Abb. 4-1).

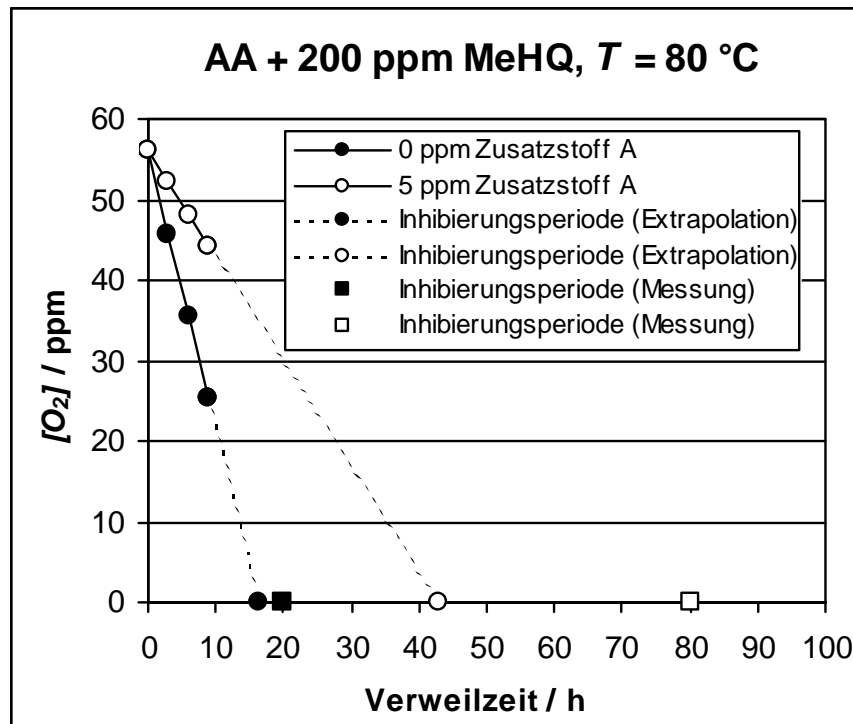


Abb. 4-1: Vergleich der Inhibierungsperiode: a) Ermittelt durch die Extrapolation der Sauerstoffverbrauchskurven (●, ○) b) Direkte Messungen (■, □).

Anhand der Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte können Rückschlüsse auf den Reaktionsweg gezogen werden. Weiterhin kann festgestellt werden, ob die Stabilität der Monomere nur von der Sauerstoffkonzentration oder aber auch von anderen Parametern abhängt. Stimmen gemessener und berechneter Polymerisationsbeginn nicht überein, so ist anzunehmen, dass andere Inhibierungs- bzw. Initiierungsreaktionen bei der Monomerstabilisierung eine Rolle spielen. In Analogie zum O₂-Verbrauch wurde untersucht ob aus den Stabilisatorverbrauchsraten eine Vorhersage der Monomerstabilität gemacht werden kann. Damit soll eine klare Unterscheidung zwischen reiner Sauerstoff- und Stabilisatorinhibierung ermöglicht werden.

4.2.5 Verwendete Chemikalien

4.2.5.1 Acrylsäure

Acrylsäure wurde von der BASF AG Ludwigshafen bezogen und hatte einen Reinheitsgrad von > 99,5 %. Das Monomer ist mit 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ stabilisiert. Für die Sauerstoffverbrauchsmessungen wurde auf eine Aufarbeitung verzichtet, da die angelieferte Acrylsäure direkt aus der Produktion stammte und keine längere Lagerzeit aufwies. Bei AA ist damit gewährleistet, dass sich wenig Diacrylsäure bzw. Polyester gebildet haben, wie es bei längerer Lagerung der Fall wäre.

Für die Versuche ohne Stabilisator wurde AA durch dreifaches Umkristallisieren gereinigt. Hierbei werden Verunreinigungen wie z. B. Wasser und der Stabilisator MeHQ entfernt. Bei der Kristallisation werden 5 Liter Monomer durch Abkühlen auf 5...10 °C auskristallisiert. Unter starkem Rühren wird bis zur Entstehung eines Kristallbreis weiter gekühlt. Dann wird die Mutterlauge (etwa 1 Liter) abgelassen, die Kristalle langsam aufgetaut und der Kristallisationsprozess zweimal wiederholt, so dass am Ende 2,5...3 Liter an reinem Monomer übrigbleiben. Das Auftauen geschieht bei Temperaturen nicht über 25 °C, da das Kristallinat immer mehr an Stabilisator verarmt und somit leicht polymerisieren kann. Kristallisations- und Auftauvorgänge wurden unter ständiger Zufuhr von getrockneter und gefilterter Luft durchgeführt. Die Lagerung der unstabilisierten Monomere erfolgt bei -25 °C im Gefrierschrank.

Zum Gebrauch werden die Monomere bei Raumtemperatur und Luftzufuhr aufgetaut und dann mit den gewünschten Konzentrationen an Stabilisatoren und Zusatzstoffen versetzt.

4.2.5.2 Acrylsäureester

2-Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, Ethylacrylat und Methylacrylat wurden von der BASF AG Ludwigshafen bezogen und hatte einen Reinheitsgrad von > 99,5 %. Die Monomere sind mit 15 ppm (g g^{-1}) MeHQ stabilisiert. Für die

Sauerstoffverbrauchsmessungen wurde auf eine Aufarbeitung verzichtet. Für die Untersuchungen ohne Stabilisator wurden die Ester unter Vakuum im Rotationsverdampfer zweifach abrotiert, um MeHQ zu entfernen.

4.2.5.3 MeHQ und PTZ

Die Stabilisatoren MeHQ und PTZ wurden ohne Vorbehandlung eingesetzt. Die Lagerung aller Stabilisatoren erfolgt bei -25 °C im Kühlfach. PTZ wird zusätzlich noch unter Stickstoffatmosphäre zur Vermeidung von Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff aufbewahrt.

4.2.5.4 Zusatzstoffe

- 1) Für die Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Metallkationen muss der störende Einfluss von Anionen und eventuellem Kristallwasser vermieden werden. Deshalb werden die reinen pulverisierten Metalle in 99...100 % Essigsäure bei Kochen unter Rückfluss und Luftzufuhr aufgelöst. Dies hat Vorteile, da Acetatanionen keinen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten von AA und MAA haben [60] und kein Eintrag von Wasser durch Metallsalze stattfindet. Auf diese Weise wurden Standards mit Metallionenkonzentrationen von 1000...2000 ppm in Essigsäure hergestellt. Alternativ dazu wurden die Standards auch durch auflösen gekaufter Acetatsalze in Essigsäure hergestellt.
- 2) Die verwendeten Aldehyde wie Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und Fufural wurden alle vor ihrer Verwendung fraktioniert destilliert, um Anteile an Oxidationsprodukten (meist die zugehörige Carbonsäure) zu entfernen.

4.2.5.5 Chemikalienliste

Die verwendeten Chemikalien mit Hersteller- und Reinheitsangaben, sind in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 4-2) aufgelistet:

Tab. 4-2: Verwendete Chemikalien

Chemikalien	Reinheit	Hersteller
Acrylsäure	> 99,5 % mit 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ	BASF AG, Ludwigshafen (D)
Methacrylsäure	> 99,5 % mit 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ	BASF AG, Ludwigshafen (D)
2-Ethylhexylacrylat	> 99,5 % mit 15 ppm (g g^{-1}) MeHQ	BASF AG, Ludwigshafen (D)
Butylacrylat	> 99,5 % mit 15 ppm (g g^{-1}) MeHQ	BASF AG, Ludwigshafen (D)
Ethylacrylat	> 99,5 % mit 15 ppm (g g^{-1}) MeHQ	BASF AG, Ludwigshafen (D)
Methylacrylat	> 99,5 % mit 15 ppm (g g^{-1}) MeHQ	BASF AG, Ludwigshafen (D)
Kupfer	45 μm Pulver > 99 %	Riedle-de Haen AG, Seelze (NL)
Eisen	> 99,5 % mit 10 μm Korngröße	Merck KgaA, Darmstadt (D)
Nickel	puriss. Pulver > 99,9 %	Fluka Chemie AG, Buchs (CH)
Nickel(II)-acetat	> 98 %	Sigma-Aldrich GmbH, Deisenhofen (D)
Chrome	purum > 99 %; < 60 mesh	Fluka Chemie AG, Buchs (CH)
Chrome(III)-acetat	> 98 %	Sigma-Aldrich GmbH, Deisenhofen (D)
MeHQ	> 98 %	Fluka Chemie AG, Buchs (CH)
PTZ	> 99 %	Acros
Essigsäure	> 99...100 %	Riedle-de Haen AG, Seelze (NL)
Acetaldehyd	zur Synthese > 99 %	Merck KgaA, Darmstadt (D)
Propionaldehyd	zur Synthese > 98 %	Merck KgaA, Darmstadt (D)
Benzaldehyd	> 99 %	Fluka Chemie AG, Buchs (CH)
Fufural	zur Synthese > 98 %	Merck KgaA, Darmstadt (D)
Maleinsäureanhydrid	> 99 %	Merck KgaA, Darmstadt (D)
Phthalsäureanhydrid	> 98 %	Merck KgaA, Darmstadt (D)
Stickstoff	> 99,999 % (N_2 5.0)	Linde AG

4.3 Appartiver Aufbau

4.3.1 Apparatur zur Bestimmung der Inhibierungsperiode

Der Polymerisationsbeginn von Acrylsäure wurde durch das Auftreten des Trübungspunktes (TP) der Monomere festgestellt. Diese Trübung kommt wie schon in Kap. 4.2.1 beschrieben durch die Ausfällung von Polyacrylsäure zu Stande und ist schon bei geringen Monomerumsätzen festzustellen. Im Vergleich zu anderen Detektionsmethoden wie Viskositäts-, Brechungsindex-, Dilatometrie- und Gravimetriemessungen ist die Trübungspunktbestimmung erst ab Monomerumsätzen $\geq 1\%$ hinreichend genau genug.

Die Trübungspunktbestimmung ist für die Acrylsäureester nicht möglich, da sich die jeweiligen Polymere in ihrem Monomer lösen. Deshalb wurde das Ende der Inhibierungsperiode (IP) neben der Kontrolle der ersten sichtbaren Polymerbildung mittels der Brechungsindexveränderung der Acrylsäureester ermittelt.

Die Bestimmung der Inhibierungsdauer erfolgte diskontinuierlich in abgeschmolzenen Ampullen aus Duranglas[®] mit einem Volumen von 12 ml. Alle Ampullen wurden vor der Befüllung ausgeheizt. Die Ampullen wurden bei Raumtemperatur mit 12 ml luftgesättigtem Monomer befüllt und luftdicht abgeschmolzen. Dabei verblieb ein geringes Luftpolster von 0,5...1,0 ml in der Ampulle, was zum gelösten Sauerstoff eine zusätzliche Sauerstoffquelle darstellt. Bei Abschmelztemperaturen von 600...700 °C dehnte sich die Luft aber stark aus, so dass nur eine geringe zusätzliche Sauerstoffmenge zur Verfügung steht (siehe Anhang). Die Ampullen wurden dann für die Polymerisationsversuche in Behältern in einem Thermostaten bei konstanter Reaktionstemperatur (60...110 °C) versenkt. Der Inhalt der Ampullen wurde regelmäßig auf Polymerisationstrübung untersucht.

Um den Einfluss von Sauerstoff auf das Polymerisationsverhalten zu untersuchen, wurde bei allen Versuchsreihen eine luftgesättigte und eine Stickstoff gesättigte Probe abgeschmolzen. Die Monomere wurden hierzu in den noch nicht abgeschmolzenen Ampullen, nach Einführen einer Edelstahlleitung, mit Stickstoff 5.0 begast (Dauer = 15 min; N₂-Durchfluss = 100 ml min⁻¹). Hierdurch wurde der gelöste Sauerstoff aus den Monomeren ausgestrippt. Nachdem die Monomere sauerstofffrei waren, wurden die Ampullen unter weiterer Stickstoffbegasung abgeschmolzen.

Die Polymerisationsversuche wurden bei 60...110 °C durchgeführt, um eine zu lange Versuchsdauer zu vermeiden. Auch wurden durch die kleinen Radikalbildungsraten und Polymerisationsgeschwindigkeiten bei niedrigeren Temperaturen die Ergebnisse verfälscht, so dass bei 80 °C die beste Reproduzierbarkeit der Versuche erreicht wurde.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden bei jeder Versuchsreihe drei Ampullen einer Probe verwendet und die Versuchsreihe zweimal wiederholt. Für die Inhibierungsdauer wurden der statistische Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt.

4.3.2 Apparatur zur O₂-Messung im kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor

Für die Restsauerstoffbestimmung in den Monomeren wurde eine kontinuierliche Anlage konzipiert. Für genaue Messungen und die Reproduzierbarkeit mussten folgende Voraussetzungen gewährleistet sein:

- 1) Die Anlage muss luftdicht sein, so dass kein Atmosphärensauerstoff während der Messungen in das System gelangen kann.
- 2) Die Sauerstoffmessung muss beliebig wiederholbar sein, damit Standardabweichungen und Mittelwerte der Messungen überprüft werden können.
- 3) Der Einsatz von Monomeren einer Charge muss gewährleistet sein, da sich die Schwankungen der Verunreinigungen einer Charge stark auf die Polymerisationseigenschaften auswirken können.

Die Anlage besteht aus einem temperierbaren Rührkessel (C) und einem Vorratsbehälter (A) für die Monomere. Die Gradientenfreiheit des Rührkessels wird durch einen Magnetrührer gewährleistet, was anhand von Verweilzeitversuchen überprüft wurde. Das Monomer im Vorratsbehälter wird auf 25 °C temperiert und mit getrockneter und gefilterter Luft gesättigt (CaCl₂-Trockenrohr; Glaswollefilter). Durch einen Kühler wird das im Sättigungsgas befindliche Monomer auskondensiert und zum Vorratsbehälter zurückgeführt. Durch diese Maßnahmen wird erreicht, dass im Vorratsbehälter eine konstante Stabilisator- und Sauerstoffkonzentration des Monomers gewährleistet ist. Der Behälter fasst das Volumen von 5 Litern, was ausreichend für Messungen mit Monomeren aus einer Charge ist. Rührkessel und Vorratsbehälter sind temperierbar und vor Lichteinstrahlung geschützt. Zur Förderung der Monomere wurden Telab®-Pumpen (B) mit einer Förderleistung von 0...60 ml h⁻¹ eingesetzt. Die kontinuierlich betriebene Anlage ist in Abb. 4-2 zu sehen.

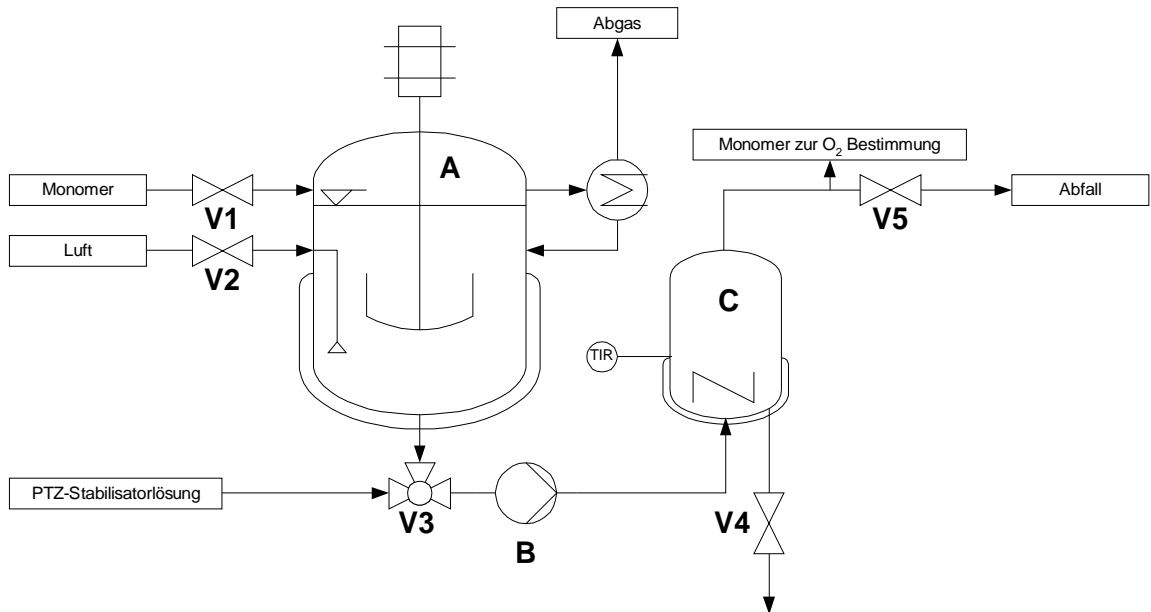


Abb. 4-2: Reaktor zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Acryl- und Methacrylmonomeren. C = kont. Rührkessel; A = Vorratsbehälter; B = Telab[®]-Pumpe.

Die Monomere wurden nach Verlassen des Rührkessels auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen Abfallbehälter geleitet, der zur Vermeidung von ungewollten Polymerisationen PTZ als Stabilisator enthielt. Zur Verbesserung der Sicherheit bei der Reaktionsführung besonders im Grenzbereich zwischen Inhibierung und Polymerisation ist es möglich, den Reaktor durch Umschalten des Ventils V3 sofort mit einer PTZ-Stabilisatorlösung hoher Konzentration zu versetzen. Mit dieser Maßnahme kann eine ungewollter Polymerisation im Anfangsstadium gestoppt und größere Schäden an Anlage und Reaktor vermieden werden.

Nach Erreichen eines stationären Betriebspunktes (≈ 4 -fache Verweilzeit) wurden die Acrylmonomere der Sauerstoffanalyse zugeführt. Hierbei wird zuerst das gewünschte Probenvolumen im Probenbehälter (D) gesammelt und dann in den Stripper (E) gedrückt. Hier wird der in den Monomeren gelöster Sauerstoff durch Stickstoff ausgestrippt und über die Gasphase bestimmt. Zur Entfernung von Monomerdämpfen aus der Gasphase wird das Gas durch eine Waschflasche mit Natronlauge und durch eine Kühlfalle

(0 °C) geleitet. Die Entfernung ist zum Schutz des Sauerstoffmessgerätes notwendig. Die Messung des Sauerstoffgehalts erfolgt auf elektrochemischem Weg [52, 53, 54]. Das vom Messgerät ausgegebene Signal wird über einen AD-Wandler an einen PC weitergegeben und dort ausgewertet (siehe Anhang). Der Aufbau der Anlage und die Schaltung der einzelnen Ventile sind in Abb. 4-3 dargestellt.

Da die Versuchreihen, aufgrund der langen Einlaufzeiten bis zum Erreichen der Stationarität sehr zeitintensiv sind, wurden drei dieser Reaktoren mit Probenahmesystem parallel zueinander betrieben, die alle mit dem Monomer aus dem Vorratsbehälter versorgt wurden. Die Verweilzeit wurde durch Variation der Pumpenleistung und durch unterschiedliche Reaktorvolumina (50 ml...250 ml) eingestellt. Vor der Sauerstoffmessung wurden alle drei Probenahmesysteme 5 h mit Stickstoff 5.0 gespült und das Messgerät mit Stickstoff 5.0 kalibriert.

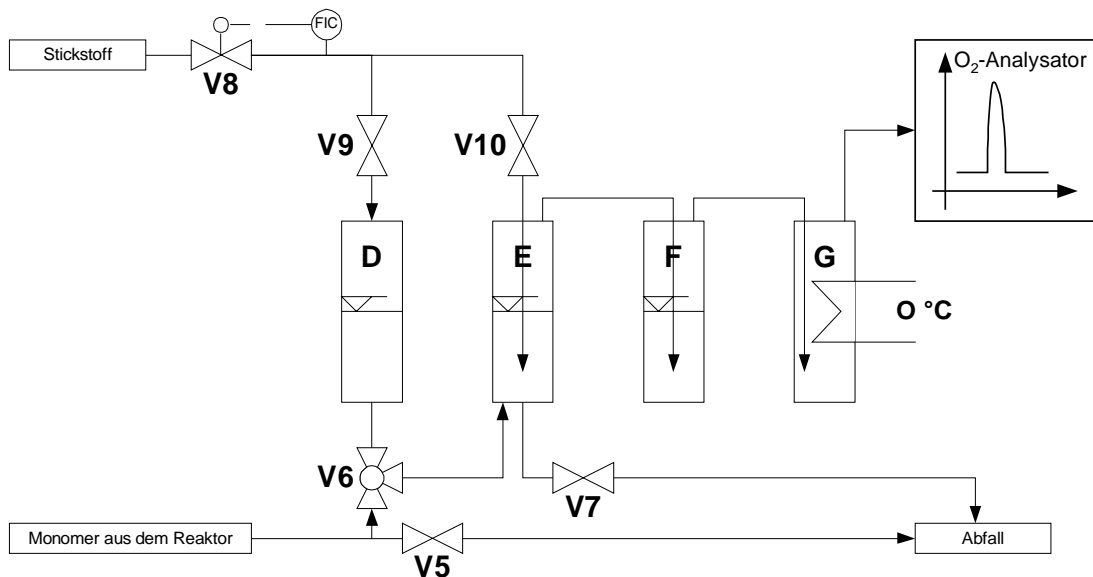


Abb. 4-3: Probenahmesystem für die elektrochemische O₂-Messung in Acryl- und Methacrylmonomeren. D = Probenahmebehälter, E = Stripper, F = NaOH-Waschflasche, G = Kühlfalle.

4.3.3 Apparatur zur O₂-Messung im diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor

Der Methyl- und der Ethylester der Acrylsäure haben einen sehr hohen Dampfdruck und einen geringen Siedepunkt. Durch das Strippen mit N₂ wurde Monomer in die Messzelle überführt und es kam zu Veränderungen und zur Zerstörung der Membran der Messzelle innerhalb kurzer Zeit. Deshalb kam es bei den Messungen oft zu Problemen am Analysegerät. Für dieses Problem wurde auf ein anderes Messverfahren ausgewichen, welches eine direkte Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in den flüssigen Acrylmonomeren erlaubt. Das Messprinzip beruht auf der Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff an einem Rh-Komplex. Da für die Messung jetzt kein Probevolumen des Monomers mehr notwendig war, wurden die Messungen in einem diskontinuierlich betriebenen Rührkessel durchgeführt. Hier war zu jeder Verweilzeit eine Sauerstoffmessung im Reaktor möglich. Die Anlage erfüllt die gleichen Voraussetzungen wie in Kap. 4.3.2 beschrieben (Abb. 4-4).

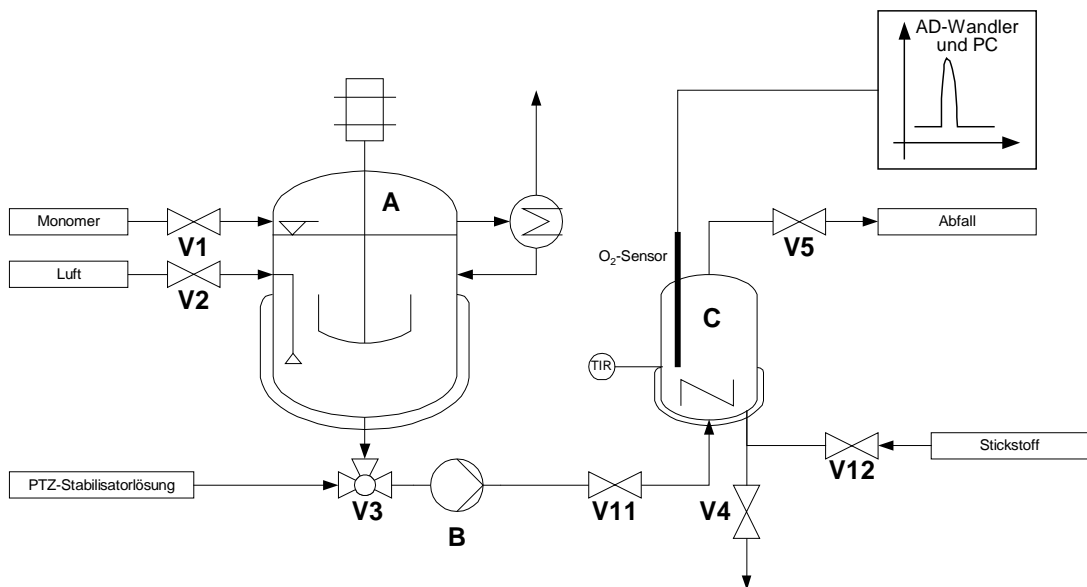


Abb. 4-4: Reaktor zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Acryl- und Methacrylmonomeren. C = disk. Rührkessel; A = Vorratsbehälter; B = Telab[®]-Pumpe.

Der Reaktor kann aus dem Vorratsbehälter A mit dem entsprechenden Monomer gespült und befüllt werden. Nachdem der Reaktor befüllt ist wird das Ventil V11 geschlossen und der Reaktor bei offenem Ventil V5 auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird Ventil V5 geschlossen und während der gesamten Reaktion kontinuierlich die O₂-Konzentration mit der Messsonde aufgezeichnet. Zur Nullpunktkalibrierung der Messsonde wird am Ende jeder Reaktion der Restsauerstoff durch Öffnen des Ventils V12 und V5 mit Stickstoff 5.0 ausgestrippt. Vorher wird wegen des erhöhten Polymerisationsrisikos der Reaktor durch eine entsprechende Ventilstellung von V3, V11 und V5 durch die Pumpe B mit ca. 5 ml PTZ-Acrylsäurelösung versetzt. Nach Beendigung wird das Monomer über Ventil V4 abgelassen und der Reaktor mit neuem Monomer gespült.

4.3.4 Apparatur zur Stabilisatoranalytik

Aus der Apparatur Abb. 4-3 kann nachdem der stationäre Betrieb erreicht ist durch das Ventil V7 eine Probe des Monomers genommen werden. Gleiches ist in Apparatur Abb. 4-4 durch Ventil V4 möglich. Diese Proben wurden sofort von ihrer Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt und die Stabilisatorkonzentration mittels HPLC bestimmt. Für die Analytik wurde ein UV-Vis Detektor und eine modifizierte RP-18 Säule verwendet. Als mobile Phase wurde ein Gemisch aus Acetonitril und Wasser verwendet (siehe Anhang).

4.3.5 NMR-Messungen

Die Diacrylsäurebestimmung in AA wurden nach der Probenahme in einem mit Abb. 4-4 baugleichen disk. betriebenen Rührkessel ohne Sauerstoffmesssonde mit einem 500 MHz Bruker NMR-Spektrometer durchgeführt (siehe Anhang).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Stabilisatorverbrauch während der Inhibierungsperiode

Während der Inhibierungsperiode sind die Stabilisatoren den gleichen thermischen Belastungen und Reaktionsbedingungen wie die Monomere ausgesetzt. Deshalb sind hier Abbaureaktionen der Stabilisatoren zu erwarten, die nicht ausschließlich auf Radikalreaktionen für die Polymerisationsinhibierung zurückzuführen sind. Vielmehr sind neben der thermischen Zersetzung bei höheren Temperaturen auch oxidative Prozesse durch den im Monomer gelösten Sauerstoff zu erwarten. Die Effektivität eines Inhibitors hängt also nicht allein von der Eigenschaft ab, der beste Radikalfänger mit der größten Übertragungskonstante zu sein, sondern auch von seiner thermischen und oxidativen Beständigkeit im Monomer. Denn durch einen schnellen thermischen oder oxidativen Abbau würde sich die effektiv zur Verfügung stehende Inhibitorkonzentration schnell verringern, so dass inerte Inhibitoren mit kleineren Übertragungskonstanten konkurrenzfähig werden.

In der Literatur sind verschiedene Abbau- und Oxidationsprodukte von MeHQ [36, 55] und PTZ [56, 57, 58, 59] bekannt.

5.1.1 HPLC Analytik für den PTZ-Verbrauch in AA

Bei den Untersuchungen zum Stabilisatorverbrauch konnten in AA fünf PTZ-Abbauprodukte mittels HPLC-Analytik festgestellt werden. Die Abbauprodukte konnten nicht näher qualitativ identifiziert werden. Formal wurden die PTZ-Abbauprodukte mit O1-PTZ bis O5-PTZ, entsprechend ihres durch O₂ verursachten polareren Charakters und der damit verbundenen geringeren Retentionszeiten in der RP 18-Säule, bezeichnet (Abb. 5-1). Der erste Peak im Chromatogramm ist AA, die in großem Überschuss vorhanden ist.

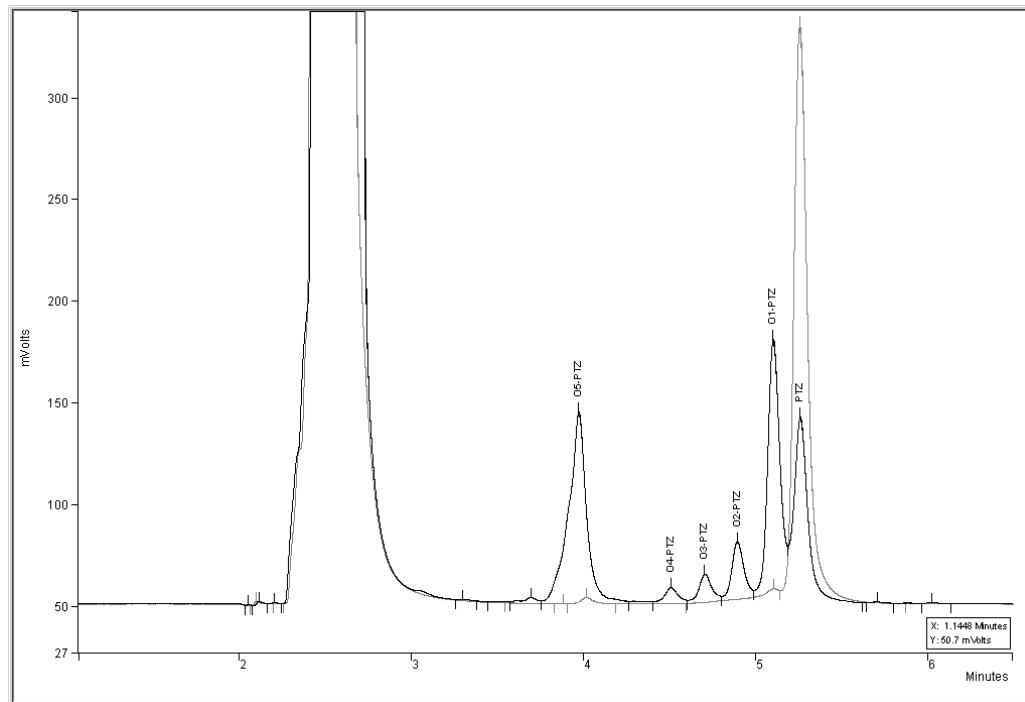


Abb. 5-1: Chromatogramme von PTZ in AA unter Luftatmosphäre ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu Beginn (grau) und nach 52,5 h (schwarz) (75 % AcN / 25 % H_2O , 254nm, 0,5 ml / min, $T_{\text{HPLC}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

5.1.2 PTZ-Verbrauch in AA und HAc unter Luftatmosphäre

Um zu untersuchen wie viel PTZ während der Inhibierungsperiode verbraucht wird, wurde die PTZ Konzentration in AA als Funktion von Verweilzeit, Temperatur und Umgebungsatmosphäre im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel bestimmt. Dabei ergaben sich die in Abb. 5-2 dargestellten Verläufe.

Die Messungen zum PTZ-Verbrauch wurden unter gleichen Bedingungen zusätzlich in Essigsäure durchgeführt, wie in Abb. 5-3 gezeigt. Dies diente dazu, um ein Referenzmedium mit gleichen Lösungsmittel- und Sauerstofflöslichkeitseigenschaften wie AA zu haben, in dem die Radikalbildung eine untergeordnete Rolle spielt.

In beiden Lösungsmitteln konnte ein linearer PTZ-Verbrauch bei Temperaturen von 50...100 $^{\circ}\text{C}$ festgestellt werden.

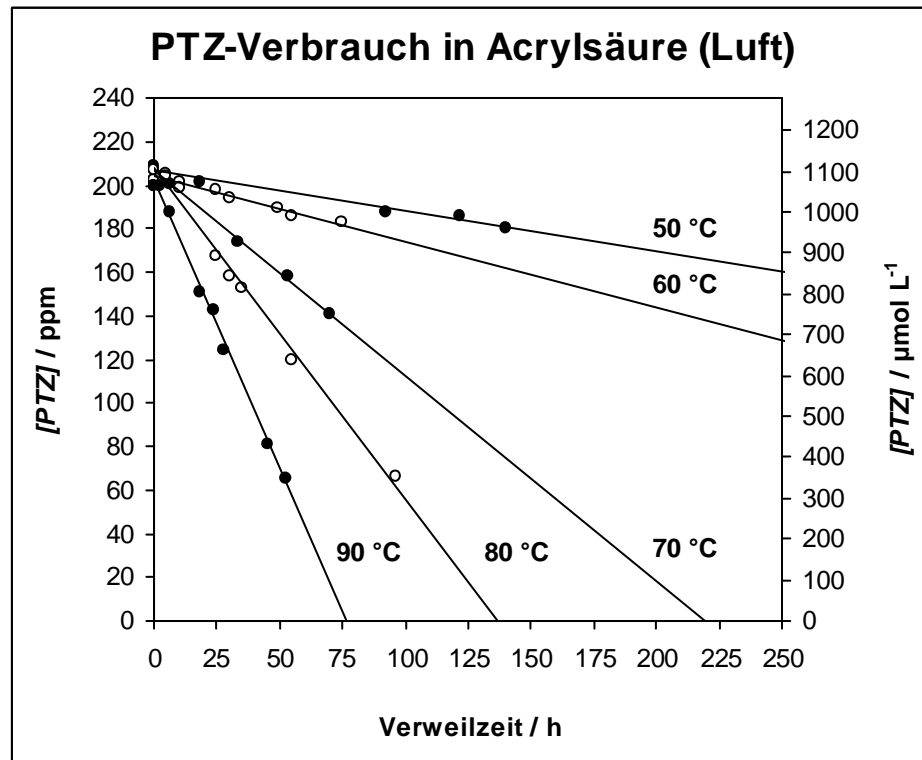


Abb. 5-2: PTZ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor.

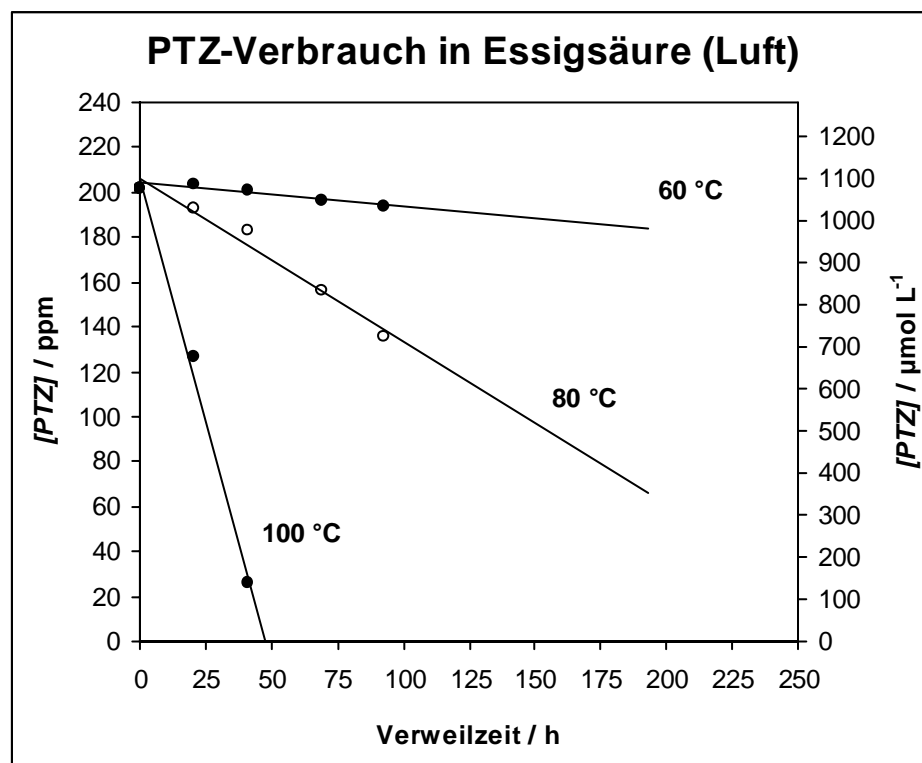


Abb. 5-3: PTZ-Verbrauch in Essigsäure unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor.

5.1.3 PTZ-Verbrauch in AA und HAc unter N₂-Atmosphäre

Parallel zu den Untersuchungen in Kap. 5.1.2 wurden alle Messungen unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Aufgrund der schneller einsetzenden Polymerisation in AA ohne O₂-Anwesenheit wurde der PTZ-Verbrauch im Monomer nur bis zu einer Polymerausfällung, die ca. 5 % des Reaktorvolumens ausmachte, verfolgt. Gebildetes Polymer wurde vor der PTZ-Bestimmung vom Monomer abgetrennt. In AA ergeben sich die in Abb. 5-4 gezeigten Stabilisatorverbräuche.

Alle Messungen wurden unter gleichen Bedingungen zusätzlich in Essigsäure durchgeführt. Der hierzu gehörende PTZ-Verbrauch ist in Abb. 5-5 gezeigt.

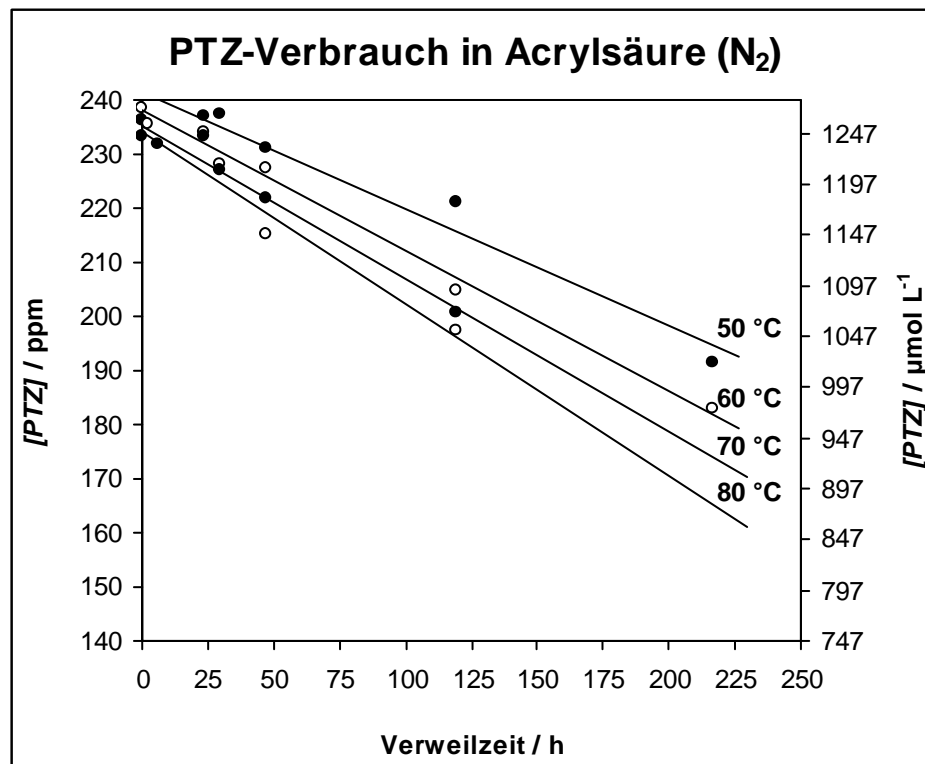


Abb. 5-4: PTZ-Verbrauch in Acrylsäure unter N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor.

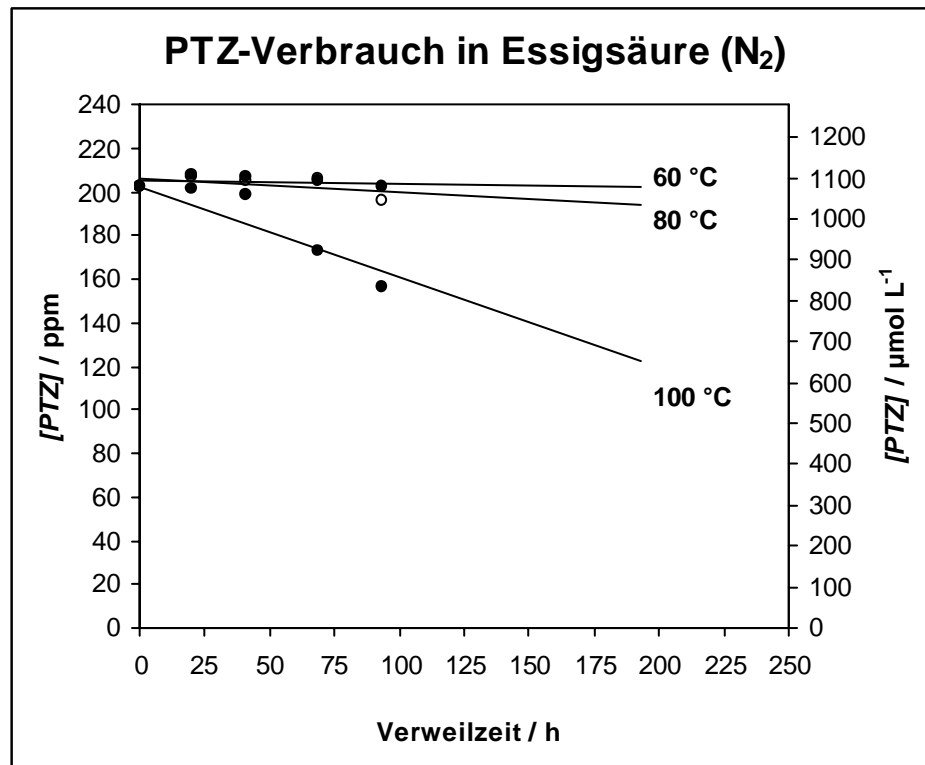


Abb. 5-5: PTZ-Verbrauch in Essigsäure unter N_2 -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor.

Wie unter Luftatmosphäre ist in beiden Lösungsmitteln eine lineare Abnahme der PTZ-Konzentration erkennbar. In AA ist ein Abweichen von der idealen Linearität bei höheren Verweilzeiten festzustellen. Dies ist jedoch auf den Verbrauch von AA durch die Polymerisation und einer damit verbundenen Aufkonzentration an PTZ im verbleibenden Monomer zurückzuführen. In HAc fällt auf, dass erst ab $T > 80\text{ °C}$ ein Stabilisatorverbrauch festzustellen ist. Unterhalb von 80 °C ist fast kein PTZ-Abbau zu erkennen.

5.1.4 Temperaturabhängigkeit der PTZ-Verbrauchsrate

Aus den linearen PTZ-Verbrauchsgeraden können die PTZ-Verbrauchsrate als Funktion der Temperatur in AA / HAc unter Luft- und N₂-Atmosphäre ermittelt werden.

$$-\frac{d[PTZ]}{dt} = k_{ges.}(PTZ_{AA}) \cdot [PTZ]^0 \quad (5-1)$$

Die PTZ-Verbrauchsrate, die aufgrund der Reaktionsordnung null gleich $k_{ges.}(PTZ_{AA})$ entsprechen (5-1), zeigen, dass der Stabilisatorverbrauch unter N₂-Atmosphäre im Vergleich zu Luft stark herabgesetzt ist.

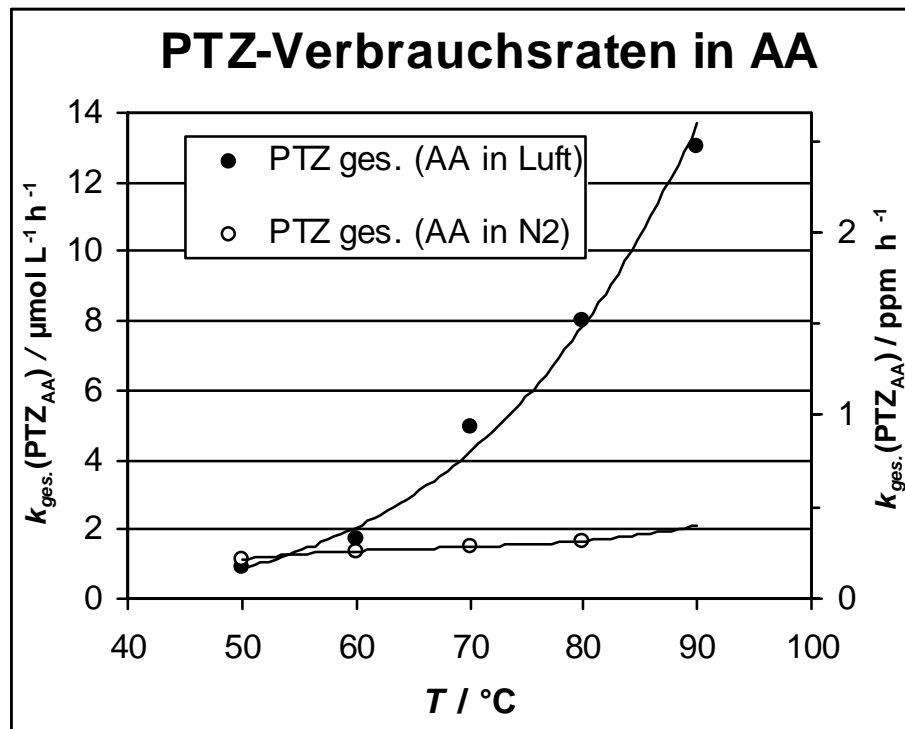


Abb. 5-6: PTZ-Verbrauchsrate in Acrylsäure unter Luft- (●) und N₂-Atmosphäre (○) als Funktion der Temperatur.

Der Anstieg der PTZ-Verbrauchsrate mit der Temperatur ist unter Stickstoff schwächer ausgeprägt als unter Luftatmosphäre. So ergibt sich in AA mit N₂-Atmosphäre ein annähernd linearer Anstieg, im Gegensatz zum exponentiellen Verlauf unter Luftatmosphäre (Abb. 5-6). Ein Vergleich beider Lösungsmitteln (AA, HAc) zeigt, dass die Kurven der PTZ-Verbrauchsrate

einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Lediglich ist in HAc eine Verschiebung zu kleineren PTZ-Verbrauchsrate sowohl unter Luft- als auch unter N_2 -Atmosphäre festzustellen (Abb. 5-7).

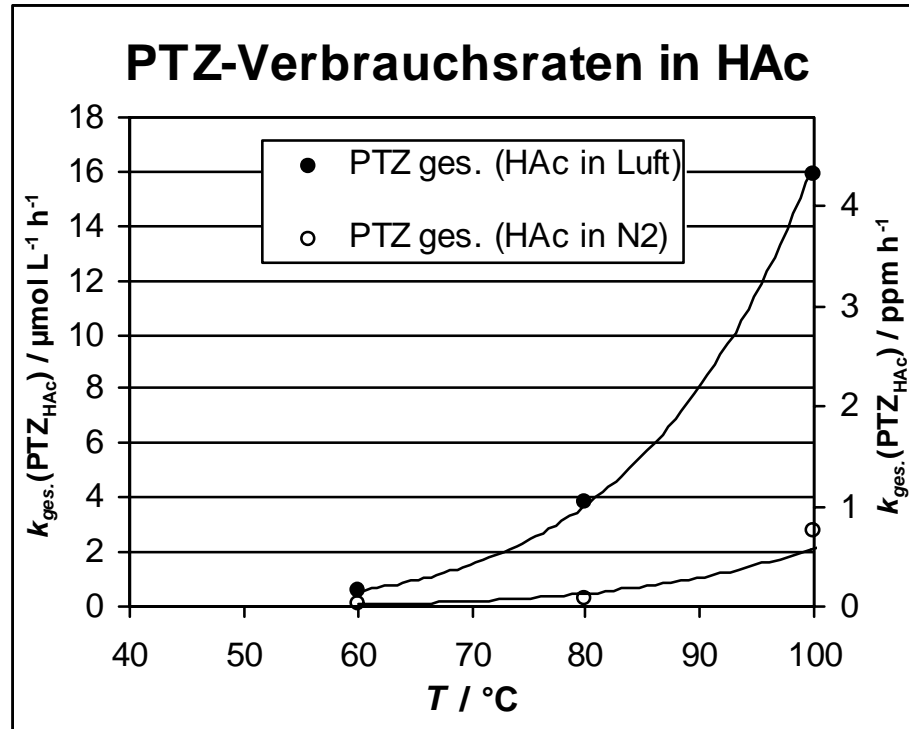


Abb. 5-7: PTZ-Verbrauchsrate in Essigsäure unter Luft- (●) und N_2 -Atmosphäre (○) als Funktion der Temperatur.

Diese Aussagen werden auch durch die Arrhenius-Auftragungen in Abb. 5-8 und Abb. 5-9 bestätigt.

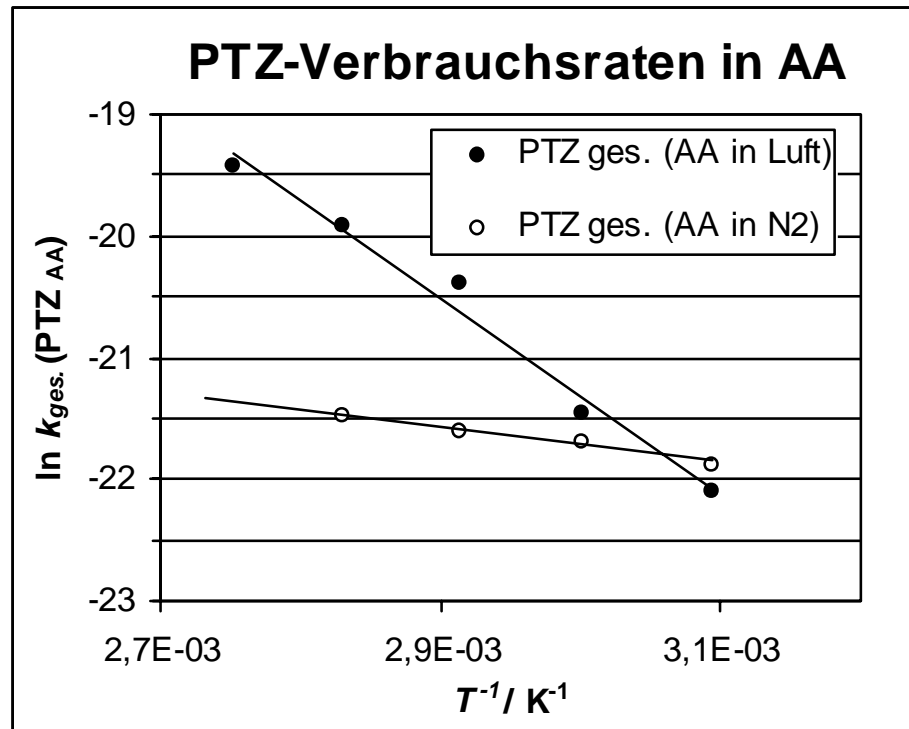


Abb. 5-8: Arrhenius Auftragung der PTZ-Verbrauchsrate in Acrylsäure unter Luft- (●) und N₂-Atmosphäre (○).

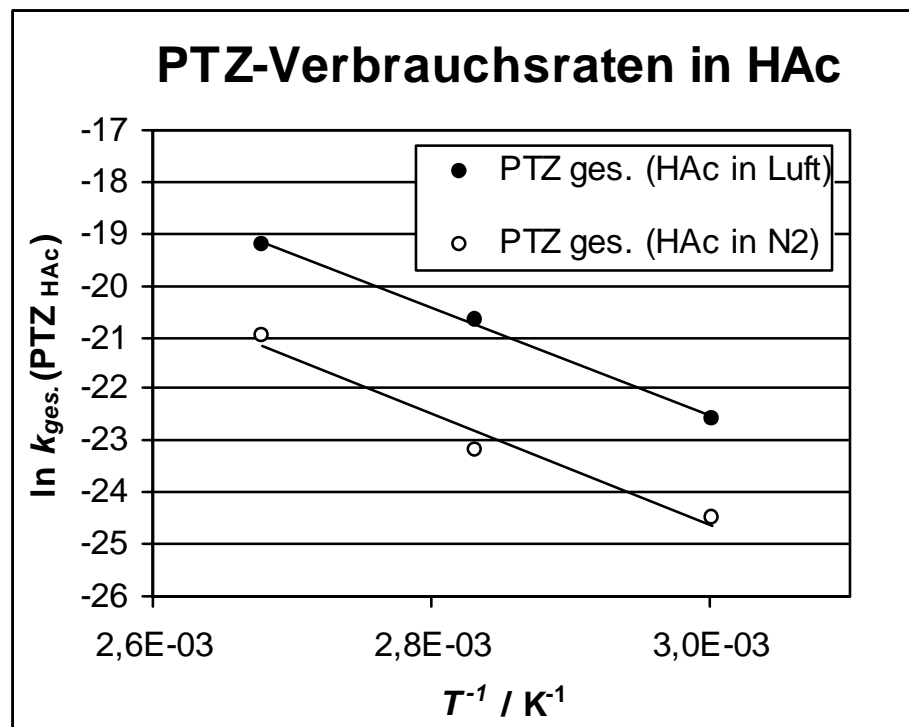


Abb. 5-9: Arrhenius Auftragung der PTZ-Verbrauchsrate in Essigsäure unter Luft- (●) und N₂-Atmosphäre (○).

Sowohl in AA als auch in HAc ist der PTZ-Verbrauch gut durch eine Arrhenius-Abhängigkeit zu beschreiben. Dadurch ist es möglich den PTZ-Verbrauch auf höhere Temperaturen zu extrapolieren. Dies ist insoweit wichtig, da damit der PTZ-Verbrauch im Produktionsprozess für AA bei 130 °C abgeschätzt werden kann. Weiterhin kann eine Optimierung zwischen geringerem PTZ-Verbrauch und hoher Polymerisationsstabilität mit der Einstellung der optimalen Sauerstoffkonzentration, die zwischen den beiden Extremenwerten von Luft und Stickstoff liegt, erreicht werden.

Die aus den Arrhenius-Gleichungen berechneten Aktivierungsenergien sind in Tab. 5-1 zu finden.

Tab. 5-1: Aktivierungsenergien (E_A) für den PTZ-Abbau unter verschiedenen Prozessbedingungen.

Prozessbedingungen	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
AA, Luft	67
HAc, Luft	87
AA, N ₂	12
HAc, N ₂	90

5.1.5 Berechnete Radikalbildungsrate in Acrylsäure mit PTZ

Prinzipiell kann PTZ in sauren Medien durch drei Reaktionen (wie in Kap. 3 diskutiert) abgebaut werden [58]:

- 1) Reaktion mit gebildeten Radikalen (**PTZ R**)
- 2) Oxidation mit gelöstem Sauerstoff (**PTZ Ox**)
- 3) Thermischer Zerfall bei höheren Temperaturen (**PTZ T**)

Mit folgenden Annahmen lassen sich die Radikalbildungsraten in AA anhand des PTZ-Verbrauchs in AA und HAc berechnen:

- 1) In Anwesenheit von O₂ finden in AA alle drei Abbaureaktionen statt
- 2) In HAc ist der PTZ-Verbrauch durch Radikale zu vernachlässigen
- 3) In N₂-Atmosphäre ist kein oxidativer Abbau möglich
- 4) Die Lösungsmittel HAc und AA weisen vergleichbare Eigenschaften bezüglich O₂-Löslichkeit, pH-Wert und Polarität auf

Aus der Differenz der PTZ-Verbrauchsraten in AA und HAc unter Einbezug der Messungen in Luft- bzw. N₂-Atmosphäre, kann der Anteil der einzelnen PTZ-Abbaureaktionen abgeschätzt werden. Tab. 5-2 zeigt die gemachten Betrachtungen.

Tab. 5-2: PTZ-Verbrauchsrechnung durch Radikalreaktionen (**PTZ R**), Oxidation (**PTZ Ox**) und thermischen Zerfall (**PTZ T**) in AA.

PTZ-Abbaureaktionen	$k_R(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) = k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) - k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{HAc in Luft}})$		
$k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) :$	PTZ Ox AA in Luft	PTZ T AA in Luft	PTZ R AA in Luft
$k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{HAc in Luft}}) :$	PTZ Ox HAc in Luft	PTZ T HAc in N ₂	
$k_R(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) :$			PTZ R AA in Luft

PTZ-Abbaureaktionen	$k_{\text{Ox}}(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) = k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) - k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{HAc in N}_2}) - k_R(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}})$		
$k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) :$	PTZ Ox AA in Luft	PTZ T AA in Luft	PTZ R AA in Luft
$k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{HAc in N}_2}) :$		PTZ T HAc in N ₂	
$k_R(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) :$			PTZ R AA in Luft
$k_{\text{Ox}}(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) :$	PTZ Ox AA in Luft		

PTZ-Abbaureaktionen	$k_T(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) = k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{HAc in N}_2})$	
$k_{\text{ges.}}(\text{PTZ}_{\text{HAc in N}_2}) :$		PTZ T HAc in N ₂
$k_T(\text{PTZ}_{\text{AA in Luft}}) :$		PTZ T AA in Luft

Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Temperatur der Anteil an durch Oxidation verbrauchtem PTZ ansteigt. Ab Temperaturen von $\geq 90^\circ\text{C}$ hat die Oxidation den größten Anteil am PTZ-Verbrauch. Bei Temperaturen unterhalb 90°C stellt der PTZ-Verbrauch durch Radikalreaktionen den größten Anteil dar. Der thermische Zerfall des Stabilisators spielt eine untergeordnete Rolle und ist erst bei Temperaturen $\geq 90^\circ\text{C}$ messbar (Abb. 5-10, Abb. 5-11).

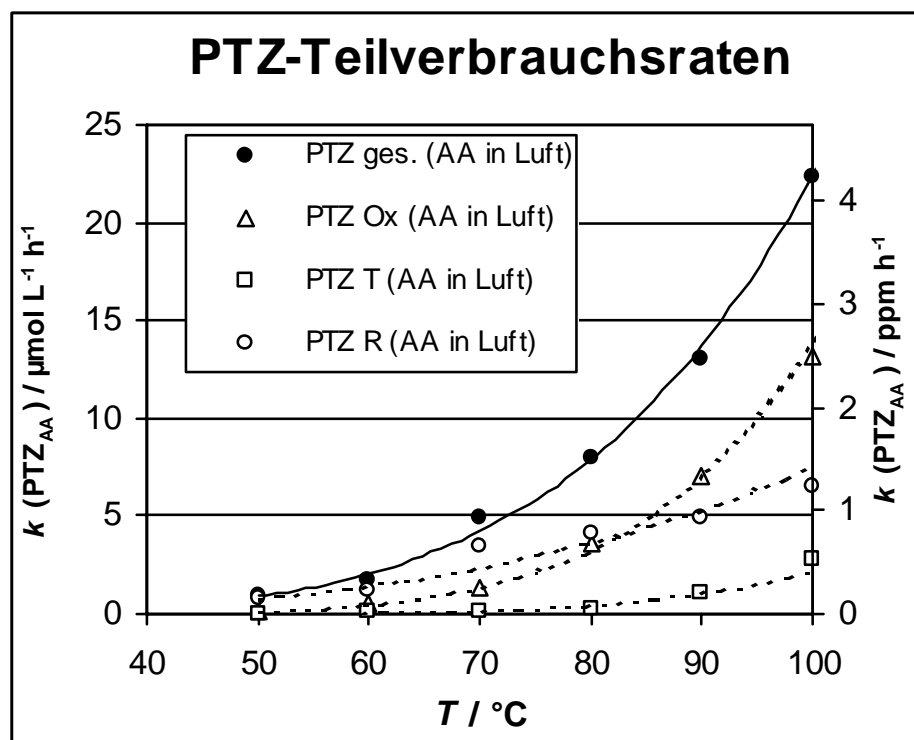


Abb. 5-10: Gesamt PTZ-Verbrauch (•) in AA unter Luftatmosphäre durch Oxidation (Δ), thermischen Zerfall (□) und Radikalreaktionen (○).

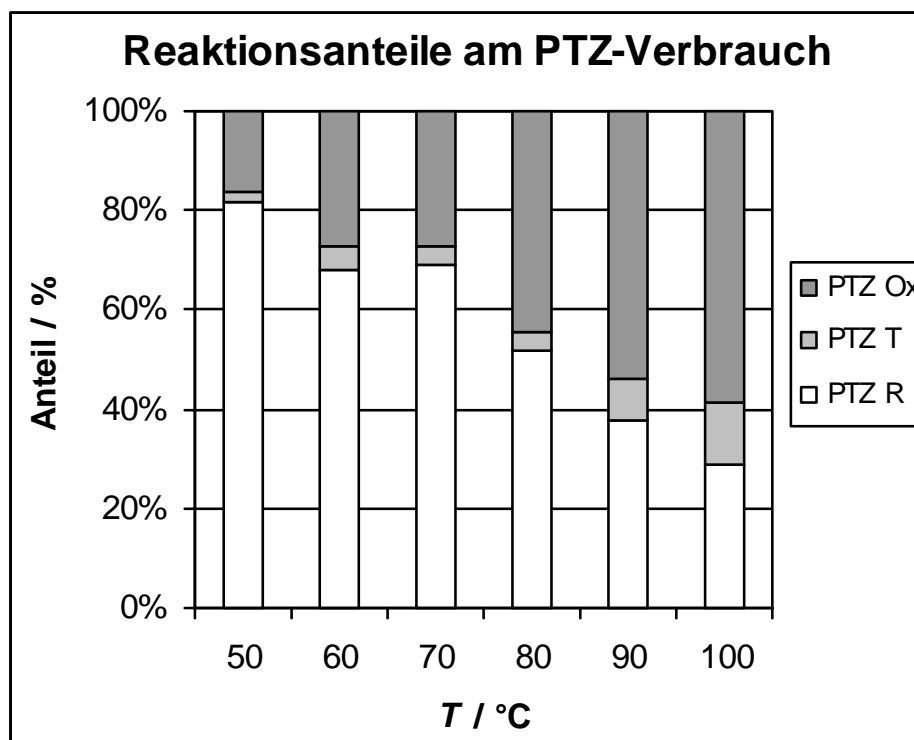


Abb. 5-11: Prozentualer Anteil der Teilreaktionen (PTZ Ox, PTZ T, PTZ R) am gesamt PTZ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre.

Setzt man voraus, dass für den Verbrauch eines PTZ-Moleküls ein Radikal notwendig ist, so kann direkt aus dem Stabilisatorverbrauch auch die Radikalbildungsrate in AA unter N_2 - / Luftatmosphäre ermittelt werden. Hierbei ist festzustellen, dass die Radikalbildungsraten bei Temperaturen zwischen 50...60 °C in N_2 - und Luftatmosphäre übereinstimmen. Bei Temperaturen oberhalb 70 °C ist dann aber ein rasanter Anstieg der Radikalbildung in Luft festzustellen, während die Radikalbildung unter Stickstoff annähernd konstant bleibt (Abb. 5-12). Dies ist vermutlich auf den beginnenden Zerfall, der durch Sauerstoff gebildeten Peroxide, zurückzuführen. Denn hierdurch wird eine zusätzliche Radikalquelle oberhalb der Zerfallstemperatur generiert, was an dem Anstieg der Radikalbildungsrate ab $T > 70$ °C festzumachen ist.

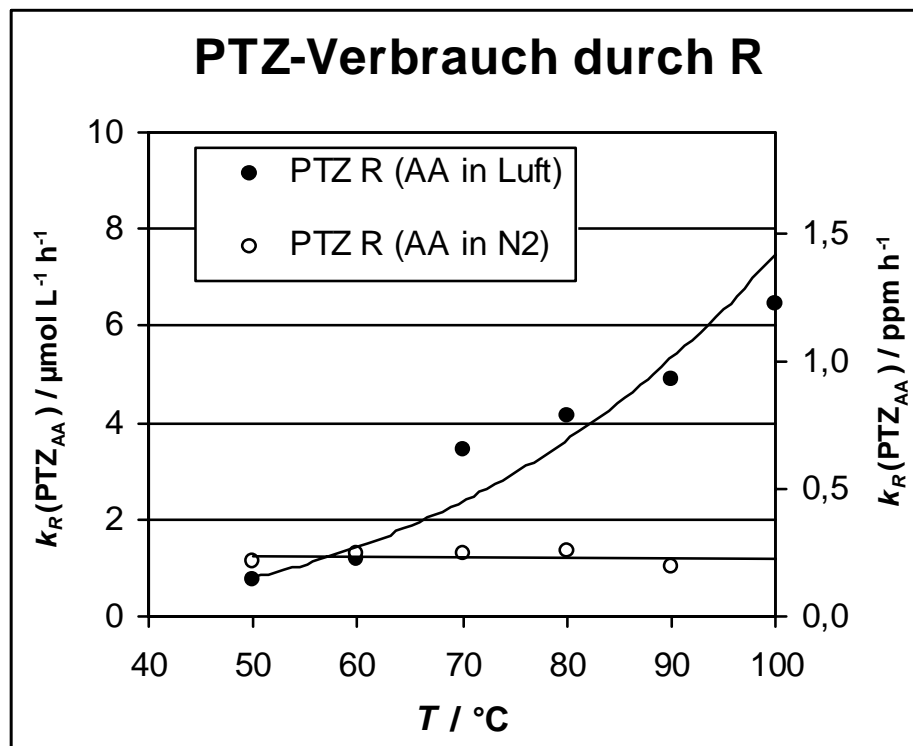
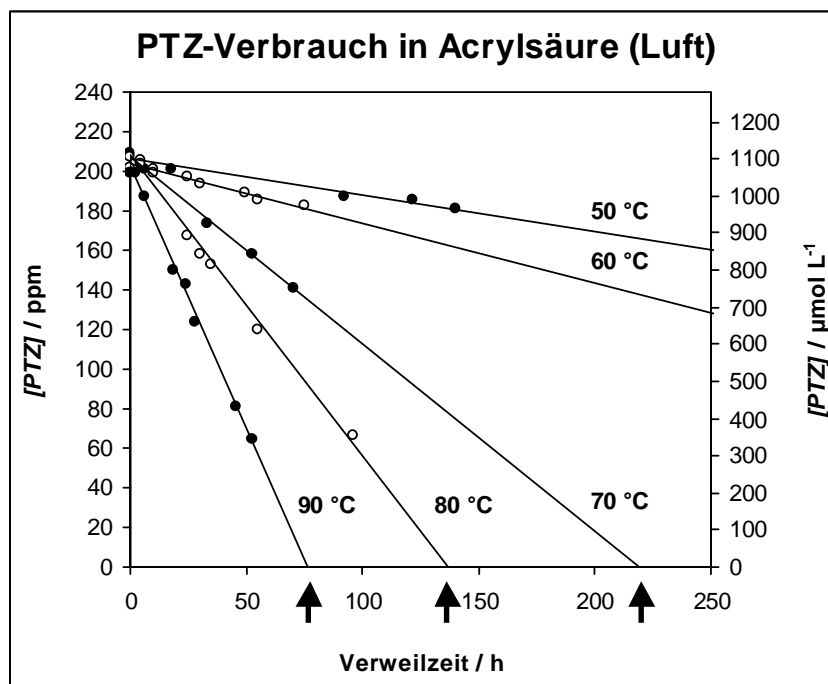


Abb. 5-12: Aus dem PTZ-Verbrauch berechnete Radikalbildungsraten in AA unter Luft- (○) und N_2 - Atmosphäre (●).

5.1.6 Vorhersage des Polymerisationsbeginns von AA anhand des PTZ-Verbrauchs

Aufgrund der unterschiedlichen Inhibierungsmechanismen von PTZ und MeHQ / O₂ stabilisierter AA (siehe Kap. 3.9.3) muss bei der Vorhersage des Polymerisationsbeginns diesem Rechnung getragen werden. Die Stabilität von AA mit MeHQ / O₂ als Stabilisator lässt sich gut anhand des Sauerstoffverbrauchs bzw. der absoluten O₂-Konzentration bestimmen [60]. Diese Methode führt jedoch bei PTZ zu unbefriedigten Ergebnissen und kann hier nicht angewendet werden. Mit den PTZ-Verbrauchsdaten sind präzisere Aussagen möglich. Anhand des gesamten PTZ-Verbrauchs (PTZ ges.) werden aber immer wesentlich kürzere Inhibierungszeiten berechnet als gemessen. Nutzt man den PTZ-Verbrauch, der nur durch die Radikalreaktionen hervorgerufen wird (PTZ R), stimmen berechnete und gemessene Werte besser überein (Abb. 5-13). Dies ist damit zu erklären, dass auch die Oxidationsprodukte von PTZ zu einem großen Teil als Radikalfänger agieren und damit zur Polymerisationsinhibierung beitragen (Abb. 5-14). Die Messungen zeigen jedoch, dass nicht alle Oxidationsprodukte an der Polymerisationsinhibierung mitwirken und deshalb die gemessenen Werte zwischen den aus PTZ ges. und PTZ R berechneten Zeiten liegen.



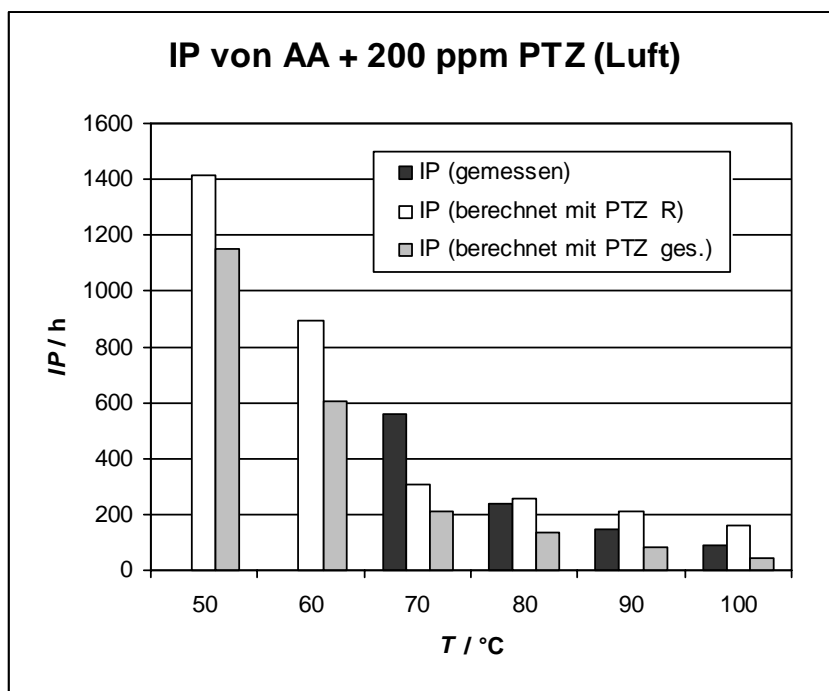


Abb. 5-13: Inhibierungsperiodenberechnung durch Extrapolation der PTZ-Verbrauchsrate (Grafik a) im Vergleich zu den gemessenen IP (Grafik b).

Stabilitätsberechnungen dieser Art sind jedoch nur bei hohen Temperaturen (80...100 °C) möglich. Bei niedrigeren Temperaturen (50...70 °C) kommt es aufgrund sehr langer IP zu einer überproportionalen Bildung von Diacrylsäure, die als Stabilisator wirkt und zu Verfälschungen der Ergebnisse (siehe Kap. 3.10.3) führt.

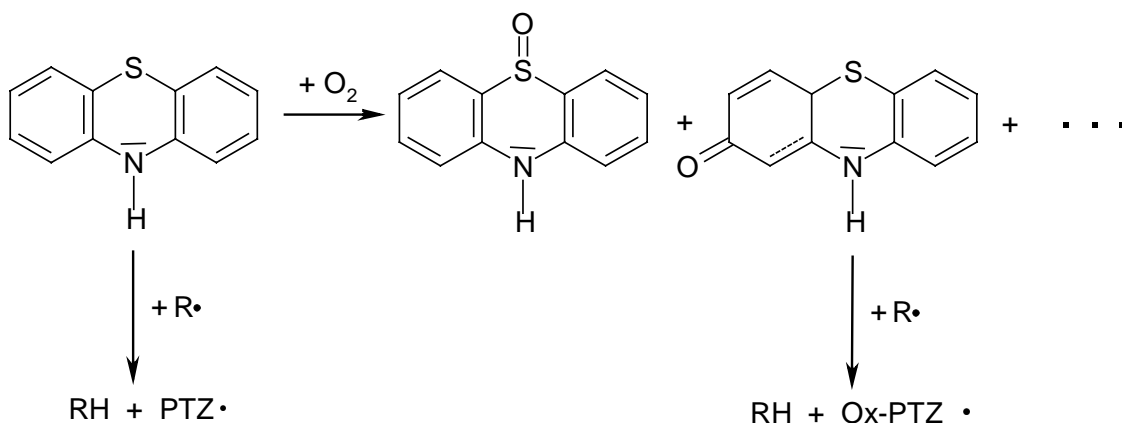


Abb. 5-14: Möglichkeiten von PTZ und dessen Oxidationsprodukten (Ox-PTZ) als Radikalfänger zu agieren.

5.1.7 Korrelation zwischen PTZ und O₂-Verbrauch

Um einen genaueren Einblick über den Inhibierungsprozess zu bekommen, wurde in kontinuierlich betriebenen Rührkesseln der O₂-Verbrauch parallel zum PTZ-Verbrauch gemessen. Am Ende einer genügend langen Einlaufzeit werden die PTZ- und O₂-Konzentration gemessen (Abb. 5-15). Wäre PTZ oxidationsbeständig und effektiv genug alle gebildeten Primärradikale sofort abzufangen, dürfte keinerlei Sauerstoff verbraucht werden. Aufgrund der Möglichkeit der PTZ-Oxidation bzw. der Reaktion von Primärradikalen mit O₂ wird aber ein endlicher Sauerstoffverbrauch gemessen.

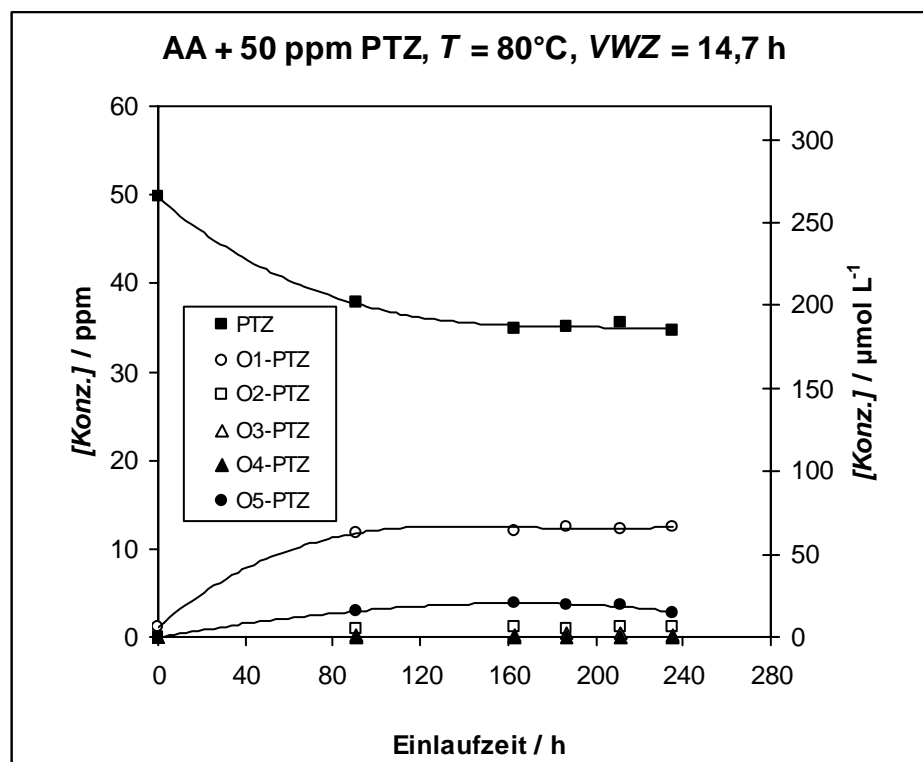


Abb. 5-15: Verlauf der Konzentrationen von PTZ und dessen Oxidationsprodukten im kont. betriebenen Rührkessel ($V_R = 79 \text{ ml}$, VWZ = 14,7 h, $T = 80^{\circ}\text{C}$) als Funktion der Einlaufzeit.

Mit den O₂ / PTZ-Konzentrationen und den Verweilzeiten in den Reaktoren, können die Verbrauchsrate berechnet werden (Abb. 5-16). Es ist festzustellen, dass das Verhältnis von $k_{\text{ges.}}(\text{O}_2 \text{ AA})$ zu $k_{\text{ges.}}(\text{PTZ AA})$ mit der Temperatur von 1,7 auf 2,1 leicht ansteigt (Abb. 5-17).

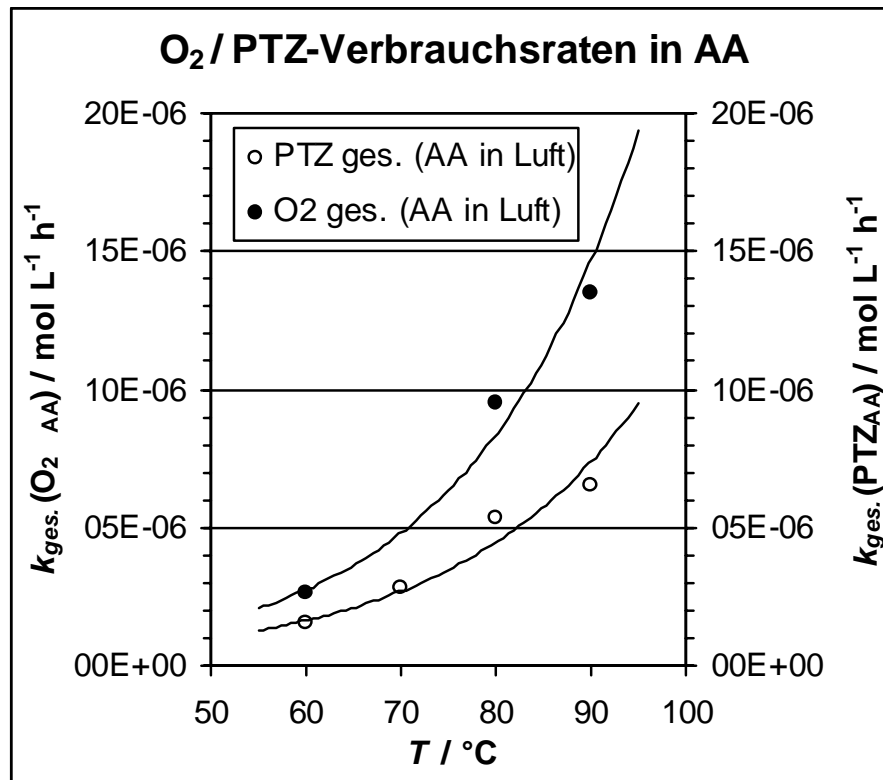


Abb. 5-16: O₂- (●) und PTZ-Verbrauchsrate (○) im kont. betriebenen Rührkessel ($V_R = 50 \dots 79$ ml, $VWZ = 8 \dots 20$ h, $T = 60 \dots 90$ °C).

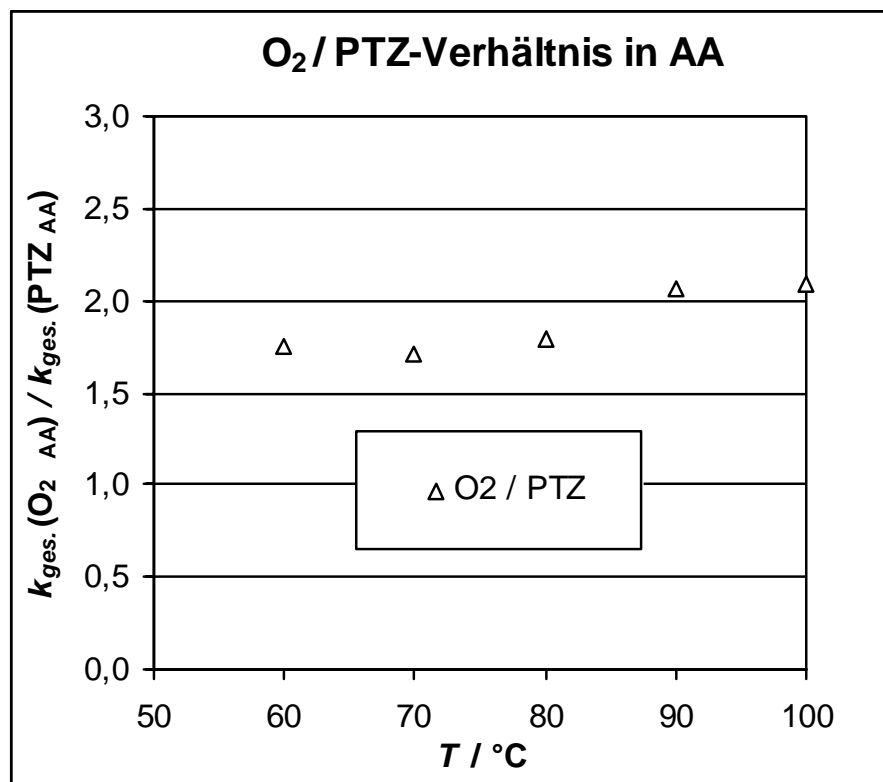


Abb. 5-17: O₂ / PTZ-Verhältnis (Δ) im kont. betriebenen Rührkessel ($V_R = 50 \dots 79$ ml, $VWZ = 8 \dots 20$ h, $T = 60 \dots 90$ °C).

Unter der Annahme, dass für die Oxidation von einem Mol PTZ ein Mol O_2 benötigt wird, ist eine Berechnung, wie viel O_2 durch die Reaktion mit Primär- / Mischpolymerradikalen und durch die PTZ Oxidation verbraucht wird, möglich. Hierzu wird auf die prozentualen Anteile der Teilreaktionen in Abb. 5-11 zurückgegriffen. Durch das Herausrechnen des PTZ- / O_2 -Verbrauchs durch die PTZ-Oxidation ergibt sich ein etwas anderes Bild (Abb. 5-18). Hier steigt das Verhältnis der Verbrauchsraten $k_R(O_{2\ AA}) / k_R(PTZ_{\ AA})$ von 2,2 (60 °C) auf 4,0 (90 °C) stärker an (Abb. 5-19). Dies ist ein Indiz dafür, dass die Fähigkeit von PTZ direkt mit Primärradikalen zu reagieren bei höheren Temperaturen abnimmt und durch die Reaktion von Primärradikalen mit Sauerstoff überkompensiert wird. Bei höheren Temperaturen scheint also die Peroxidbildung zunehmend wieder eine Rolle zu spielen.

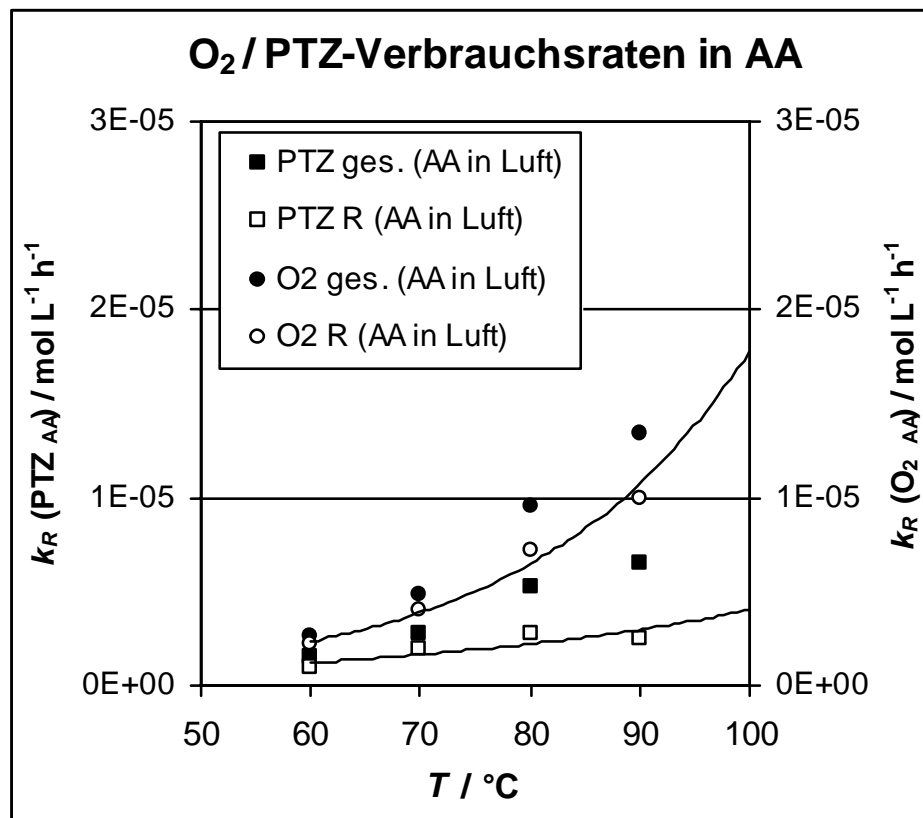


Abb. 5-18: O_2 / PTZ-Verbrauchsraten: a) $k_{ges.}$ (●/■), b) k_R (○/□) im kont. betriebenen Rührkessel ($V_R = 50...79$ ml, $VWZ = 8...20$ h, $T = 60...90$ °C).

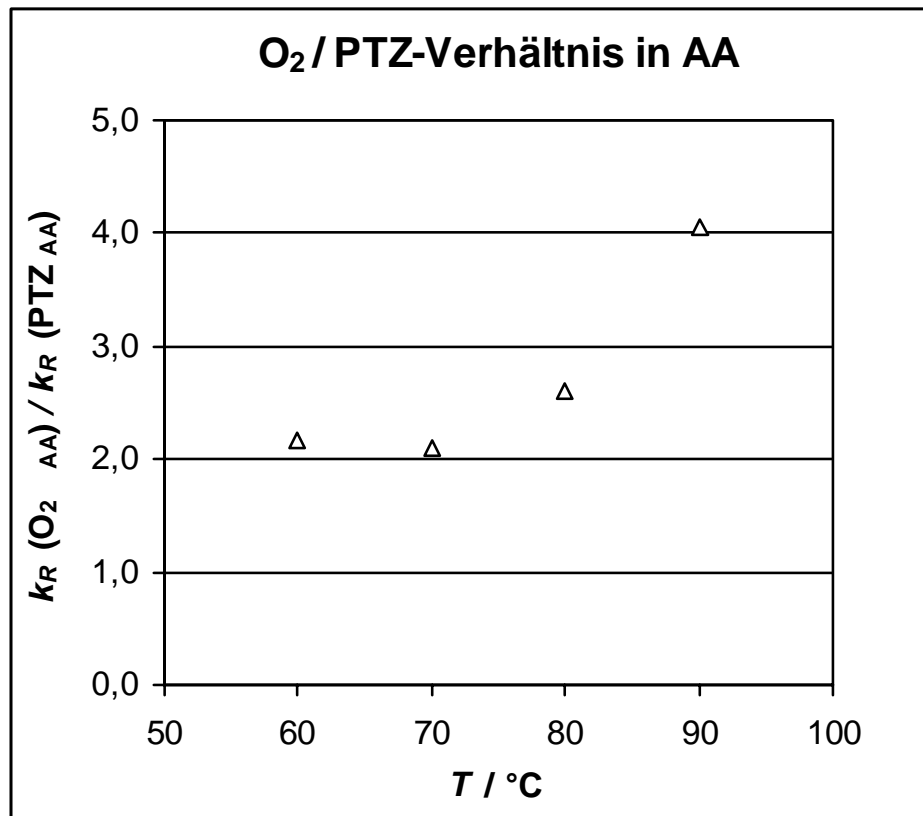


Abb. 5-19: O₂ / PTZ-Teilverbrauchsverhältnis durch Radikale (Δ) im kont. betriebenen Rührkessel ($V_R = 50 \dots 79$ ml, VWZ = 8...20 h, $T = 60 \dots 90$ °C).

5.1.8 HPLC Analytik für den MeHQ-Verbrauch in AA

Bei den Untersuchungen zum Stabilisatorverbrauch konnten bei MeHQ in AA drei Abbauprodukte mittels HPLC-Analytik festgestellt werden. Die Abbauprodukte konnten nicht näher identifiziert werden. Es ist aber anzunehmen, dass es sich um die Reaktionsprodukte aus Kap. 3.9.3.2 oder Abkömmlinge dieser handelt. Formal wurden die MeHQ-Abbauprodukte mit A1-MeHQ bis A3-MeHQ bezeichnet. Der erste Peak im Chromatogramm ist AA, die in großem Überschuss vorhanden ist.

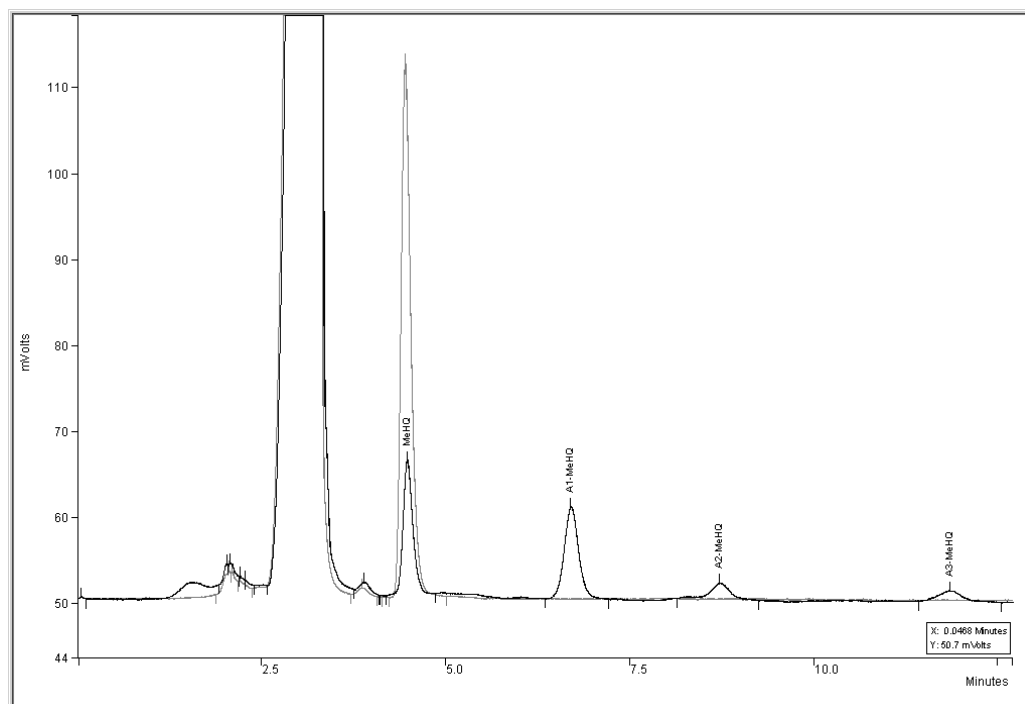


Abb. 5-20: Chromatogramme von MeHQ in AA unter Luftatmosphäre ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu Beginn (grau) und nach 9 h (schwarz) (40 % AcN / 60 % H_2O , 280nm, 0,5 ml / min, $T_{\text{HPLC}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

5.1.9 MeHQ-Verbrauch in AA und HAc unter Luftatmosphäre

Um zu untersuchen wie viel MeHQ während der Inhibierungsperiode verbraucht wird, wurde die MeHQ-Konzentration in AA als Funktion von Verweilzeit, Temperatur und Umgebungsatmosphäre im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel bestimmt. Dabei ergab sich der in Abb. 5-21 dargestellte Verlauf. Während der Inhibierungsperiode ist festzustellen, dass

ein linearer MeHQ-Verbrauch stattfindet. Bei 80°C nimmt der MeHQ-Verbrauch nach 23 h stark zu und weicht vom linearen Verlauf ab.

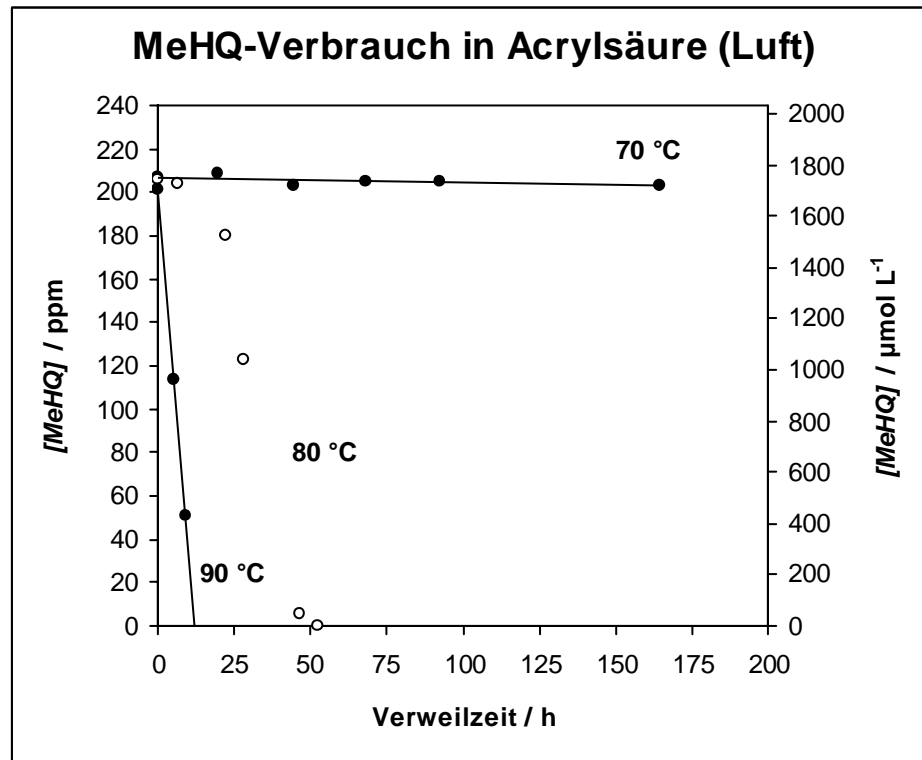


Abb. 5-21: MeHQ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor.

Die Messungen zum MeHQ-Verbrauch wurden unter gleichen Bedingungen zusätzlich in Essigsäure durchgeführt wie in Abb. 5-22 gezeigt. Im Temperaturbereich von 60...100 °C ist eine lineare Abnahme von MeHQ messbar. Im Vergleich zu AA ist der MeHQ-Verbrauch bei gleicher Temperatur um ein vielfaches geringer. So ist bereits nach 50 h in AA bei 80 °C MeHQ verbraucht, während in HAc nach 150 h noch 190 ppm gefunden werden.

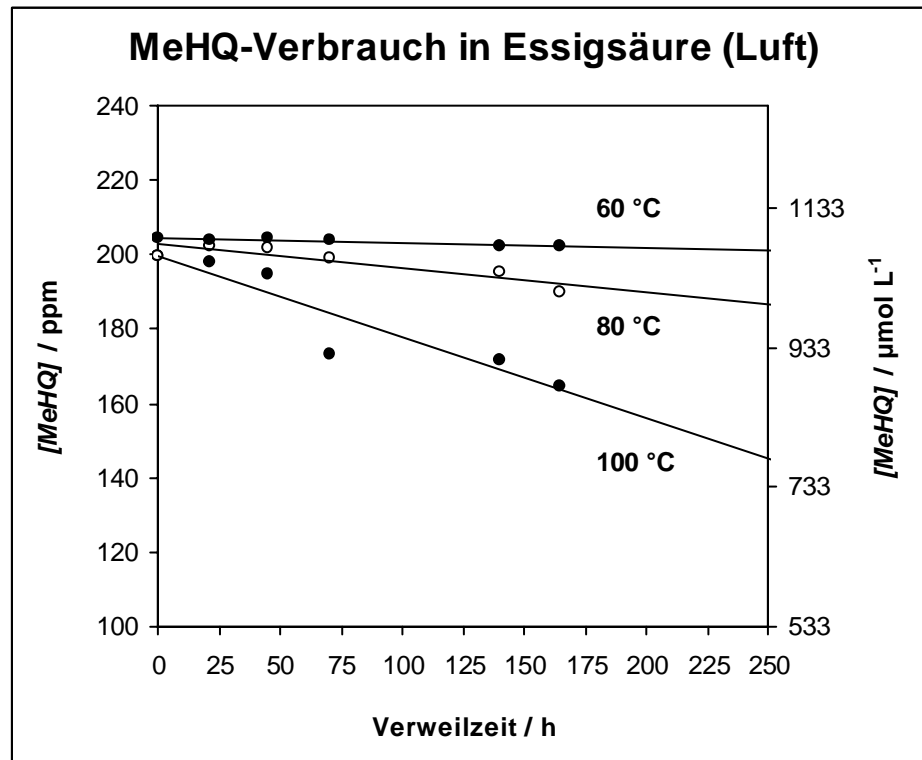


Abb. 5-22: MeHQ-Verbrauch in Essigsäure unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor.

5.1.10 MeHQ-Verbrauch in AA und HAc unter N₂-Atmosphäre

Da es in AA in Abwesenheit von Sauerstoff bereits nach weniger als einer Stunde zur vollständigen Polymerisation von AA kommt, musste auf diese Untersuchungen im Reaktor verzichtet werden. In Essigsäure war unter N₂-Atmosphäre ein linearer MeHQ-Verbrauch festzustellen (Abb. 5-23). Von 60...80 °C sind die Verbrauchsraten sehr gering. Erst bei 100 °C ist ein deutlicher MeHQ-Verbrauch feststellbar.

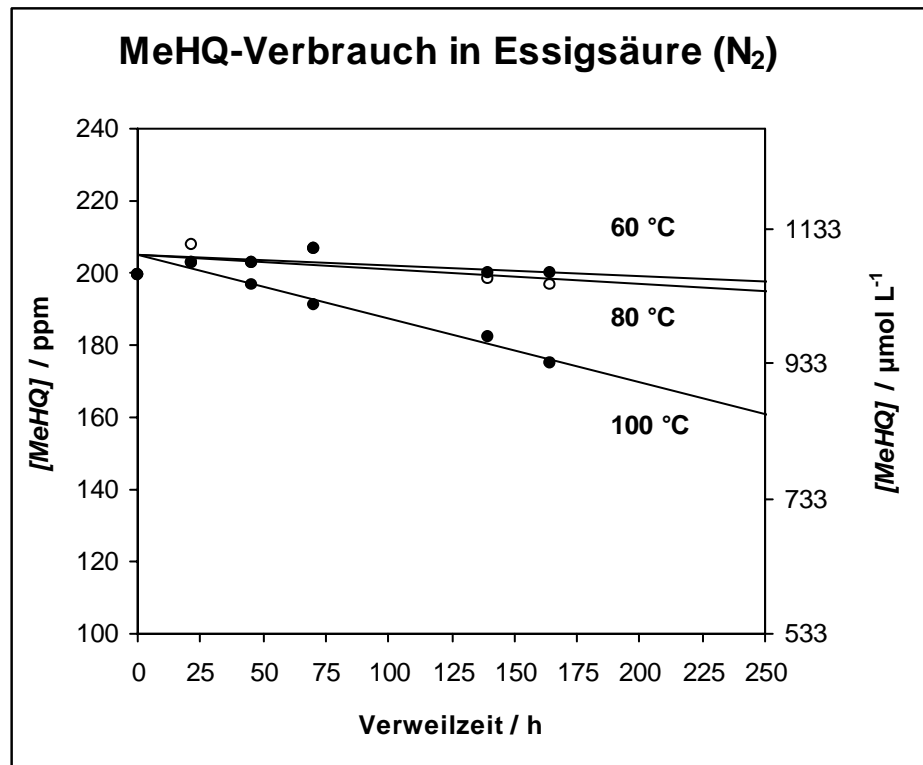


Abb. 5-23: MeHQ-Verbrauch in Essigsäure unter N_2 -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor.

5.1.11 Temperaturabhängigkeit der MeHQ-Verbrauchsrate

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{ges.} (MeHQ_{AA})$ und $k_{ges.} (MeHQ_{HAc})$ zeigt, dass der MeHQ-Verbrauch in AA im Vergleich zu HAc um den Faktor 100 (90 °C) größer ist (Abb. 5-24). Dies ist damit zu erklären, dass der MeHQ-Abbau auf thermischem und oxidativem Weg nur eine geringe Rolle spielt und hauptsächlich durch Radikalreaktionen verursacht wird. Da die Radikalbildung in HAc vernachlässigt werden kann, sind im Vergleich zu AA entsprechend geringere Stabilisatorverbrauchsrate festzustellen (Abb. 5-25).

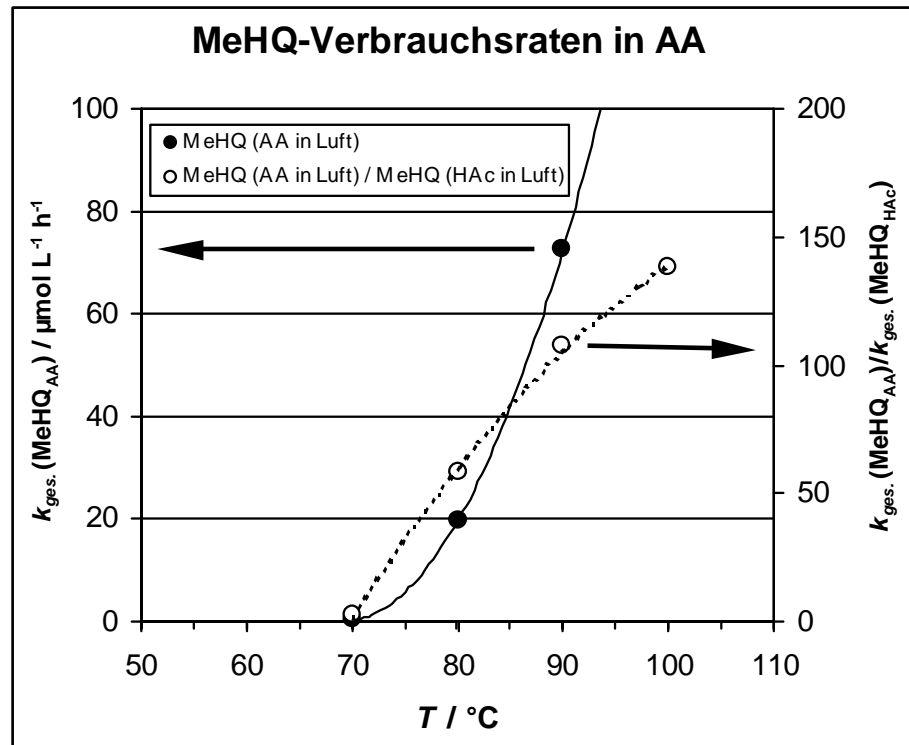


Abb. 5-24: MeHQ-Verbrauchsrate in AA unter Luftatmosphäre (●) und das Verhältnis des MeHQ-Verbrauchsrate in AA zu HAc (○).

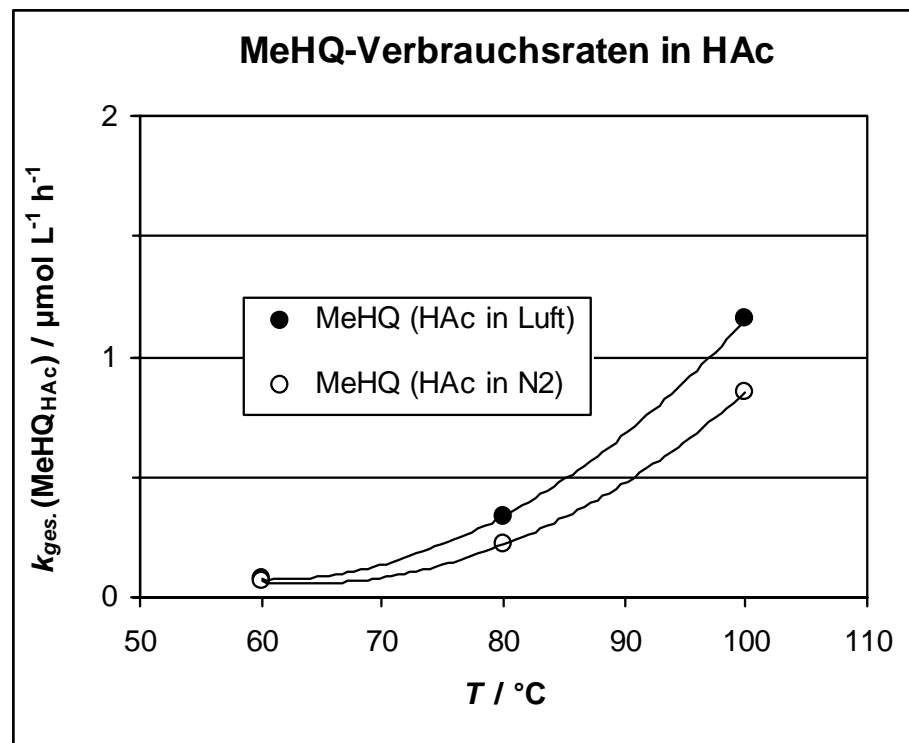


Abb. 5-25: MeHQ-Verbrauchsrate in Essigsäure unter Luft- (●) und N₂-Atmosphäre (○) als Funktion der Temperatur.

In Abb. 5-24 zeigt sich weiterhin, dass im Bereich von 40...70 °C kein oder nur ein sehr geringer (70 °C, $\approx 0,04 \text{ ppm h}^{-1}$) MeHQ-Verbrauch stattfindet. Erst ab $T \geq 80 \text{ °C}$ nimmt der MeHQ-Verbrauch in AA stark zu.

Eine Betrachtung der Arrhenius-Auftragungen (Abb. 5-26) zeigt, dass der MeHQ-Verbrauch in HAc hierdurch gut zu beschreiben ist, in AA ergeben sich aber bei höheren Temperaturen Abweichungen.

Dies hängt vermutlich mit einem Wechsel des Radikalbildungsmechanismus zusammen, denn bei höheren Temperaturen können zusätzliche Radikale durch den Zerfall der aus O_2 und AA gebildeten Peroxyde entstehen, was einen höheren Verbrauch an MeHQ bewirkt. Das Abflachen der Steigung (Abnahme von E_A) im Arrhenius Diagramm bei 90 °C kann als Indiz für den Wechsel des Reaktionsmechanismus gewertet werden. Allerdings sollten durch zwei zusätzliche Messungen im Hoch- und Niedertemperaturbereich die Ergebnisse überprüft werden. Für AA ist die Aktivierungsenergie über den gesamten Temperaturbereich in Tab. 5-3 berechnet. Für HAc sind die Aktivierungsenergien in Luft- und N_2 -Atmosphäre berechnet.

Mit den Arrheniusauftragungen ist es möglich den MeHQ-Verbrauch auf höhere Temperaturen zu extrapolieren. Dies ist interessant, da damit der MeHQ-Verbrauch während der AA-Herstellung mit bis zu 130 °C abgeschätzt werden kann. Neben der Messung des O_2 -Verbrauchs hat man mit den MeHQ-Verbrauchsdaten in AA einen weiteren Parameter zur Überwachung des Produktionsprozesses. Auf diese Weise wäre die Einstellung einer optimalen MeHQ-Konzentration möglich, ohne das Monomer zu stark oder zu schwach zu stabilisieren.

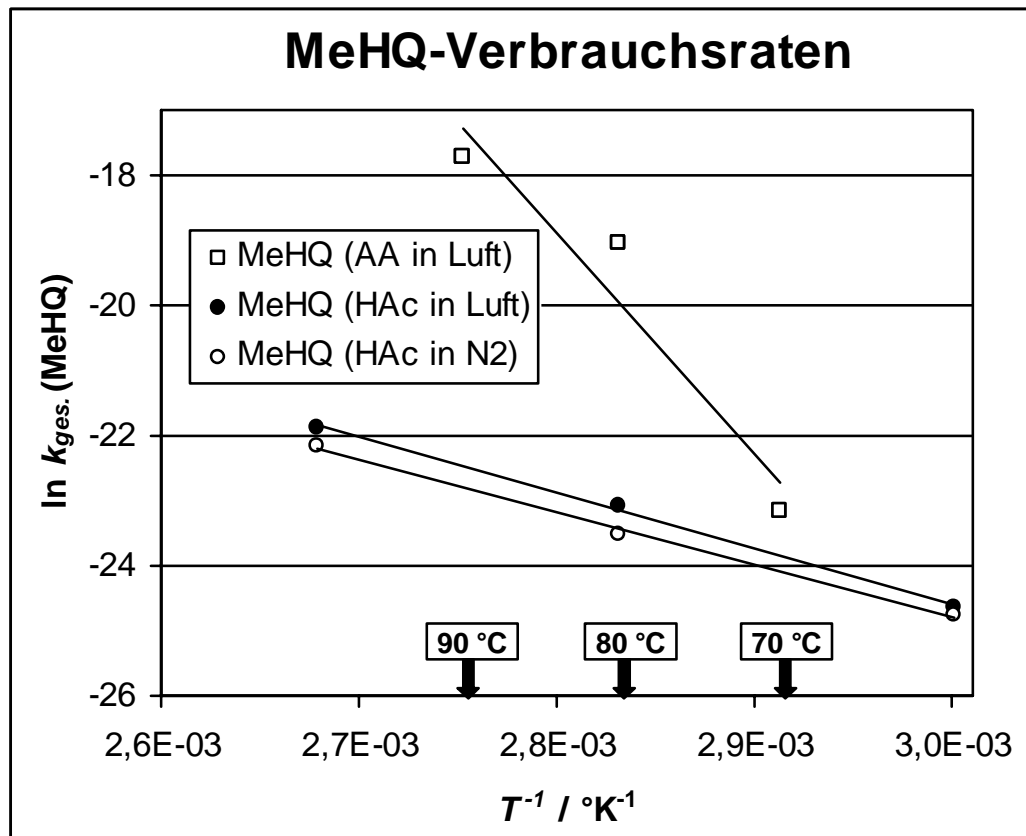


Abb. 5-26: Arrhenius-Auftragung der MeHQ-Verbrauchsrate in HAc und AA unter Luft- und N₂-Atmosphäre.

Tab. 5-3: Aktivierungsenergien (E_A) aus den Arrheniusauftragungen.

$k = A \cdot e^{-E_A / RT}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
MeHQ $T = 70...90\text{ °C}$ (AA in Luft)	282
MeHQ (HAc in Luft)	72
MeHQ (HAc in N ₂)	67

5.1.12 Korrelation zwischen MeHQ- und O₂-Verbrauch in Acrylsäure

Um einen genaueren Einblick über die Effektivität des Inhibierungsprozesses mit MeHQ / O₂ zu bekommen, wurde in kontinuierlich betriebenen Rührkesseln der O₂-Verbrauch parallel zum MeHQ-Verbrauch gemessen. Aufgrund des Wirkungsprinzips von MeHQ mit O₂ als Stabilisator müssten pro mol MeHQ zwei mol O₂ verbraucht werden (siehe Kap. 3.9.3.2). Wie Abb. 5-27 zeigt, liegt dieses Verhältnis von 80...90 °C zwischen 6 und 6,3.

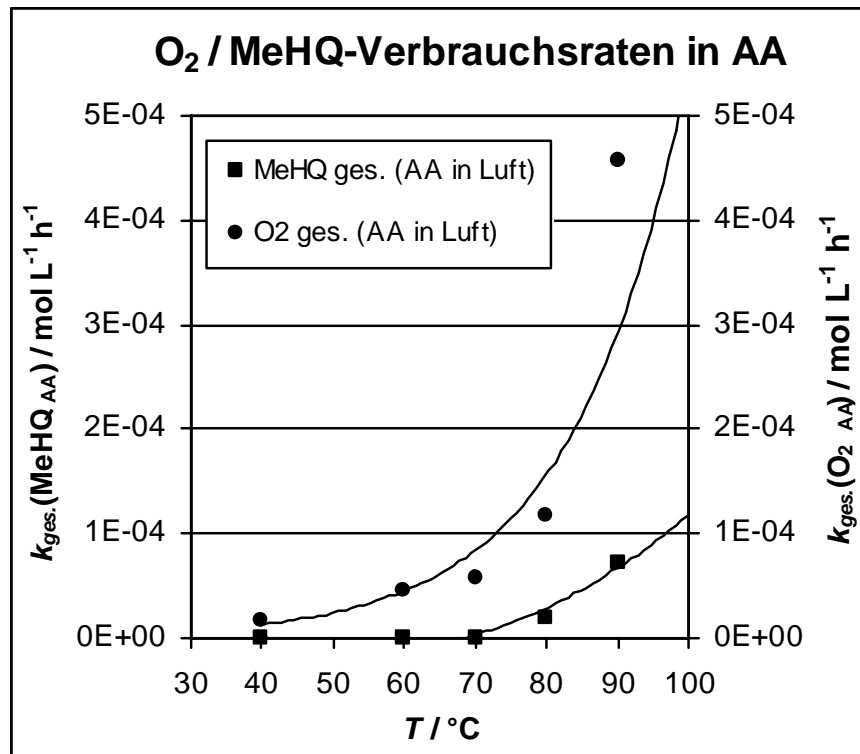


Abb. 5-27: O₂- und MeHQ-Verbrauchsrate in kont. betriebenen Rührkesseln ($V_R = 50 \dots 79$ ml, $\text{VWZ} = 8 \dots 20$ h, $T = 60 \dots 90$ °C).

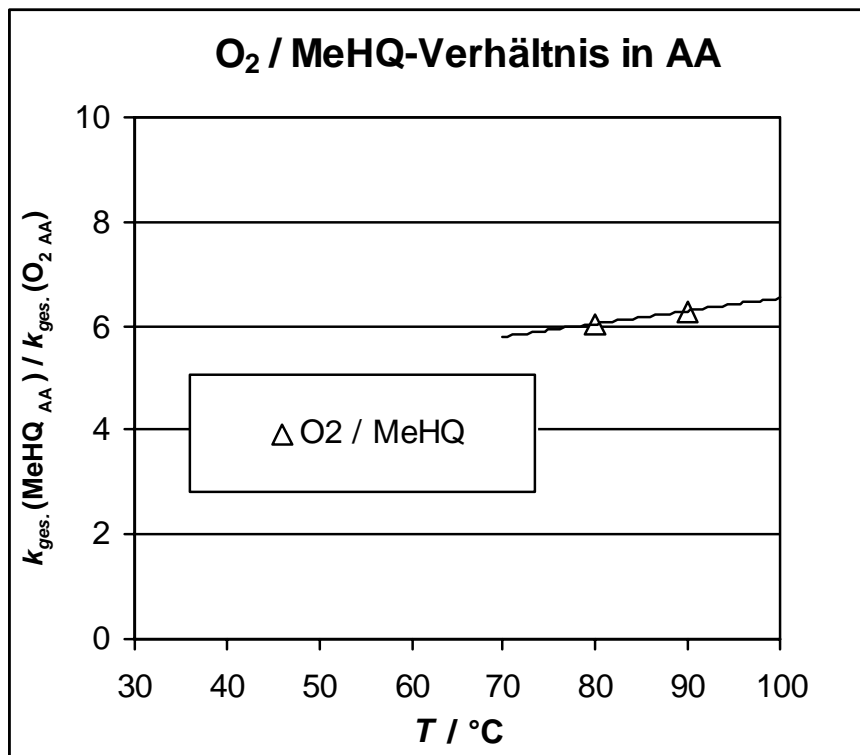


Abb. 5-28: O₂ / MeHQ-Verhältnis in kont. betriebenen Rührkesseln ($V_R = 50 \dots 79$ ml, $\text{VWZ} = 8 \dots 20$ h, $T = 60 \dots 90$ °C).

Das bedeutet, dass die Peroxyradikale vor der Reaktion mit MeHQ noch mit weiterem Monomer und Sauerstoff reagieren und sich ein kurzkettiges Mischpolymer bildet, welches im Mittel aus zwei Monomereinheiten (M) einer Primärradikaleinheit (R·) und drei Sauerstoffeinheiten (O₂) besteht. Zwei dieser Mischpolymerperoxyradikale werden dann erst durch den Inhibitor deaktiviert, das erste durch einen H-Transfer und das zweite durch eine Radikalrekombination dem MeHQ-Radikal (Abb. 5-29). Die Effektivität von MeHQ ist aufgrund dieses Verhältnisses lediglich als ausreichend zu bewerten, zumal die kurzkettigen Mischpolymere eine weitere Radikalquelle darstellen.

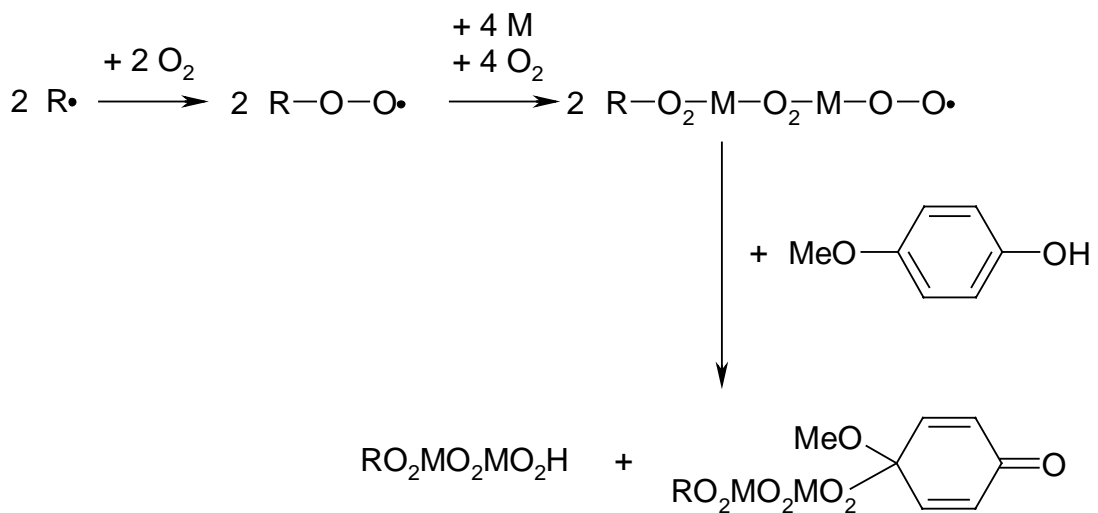


Abb. 5-29: Die aus Primärradikalen und O₂ gebildeten Peroxyradikale durchlaufen im Mittel zwei Mischpolymerwachstumsschritte bevor die Deaktivierung mit MeHQ einsetzt.

5.2 Acrylsäureverbrauch während der Inhibierungsperiode

Wie schon in Kap. 3.10.3 beschrieben wird während der Inhibierungsperiode nicht nur Stabilisator und Sauerstoff durch Radikal- und Copolymerisationsreaktionen verbraucht, sondern es kommt zu einem Verbrauch von Acrylsäure (AA) durch die Bildung von Diacrylsäure (DiAA). Hierbei reagieren zwei Acrylsäuremoleküle über eine Michael Addition miteinander, wobei Diacrylsäure entsteht. Bei höheren Acrylsäureumsätzen können auch Triacrylsäure und höhere Oligomere gebildet werden.

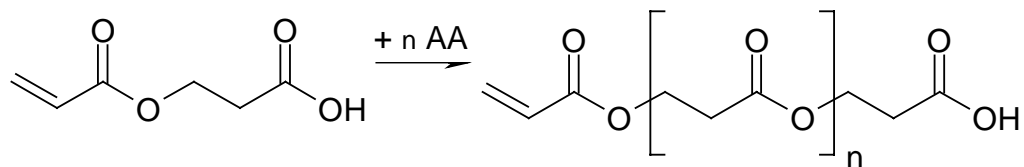


Abb. 5-30: Triacrylsäure- und Oligomerbildung bei höheren AA-Umsätzen.

Diese Reaktionen können nicht auf chemischen Wege inhibiert werden, so dass während der Inhibierungsperiode immer ein Teil der Acrylsäure zu Di- und Tri-Acrylsäure und höheren Oligomere reagiert. Die Bildungsgeschwindigkeit von DiAA wird von Wasser und Nebenprodukten, die als Lewis Base agieren, katalysiert. Durch die Untersuchungen zur Veränderung der Acrylsäurekonzentration während der Inhibierungsperiode (IP) sollen zwei Ziele verfolgt werden:

- 1) Quantifizierung der Di- und Triacrylsäurebildung in Acrylsäure (BASF AG, Ludwigshafen) während der Inhibierungsperiode.
- 2) Einflussnahme des Stabilisatorsystems auf die DiAA-Bildung.

5.2.1 Bildungsgeschwindigkeit von Diacrylsäure während der Inhibierungsperiode

Für alle Messungen wurde Acrylsäure mit einen Wassergehalt von 0,06 % (g g^{-1}) verwendet, der durch Karl Fischer Titration bestimmt wurde. Für die Untersuchungen wurde Acrylsäure ohne Stabilisator, mit 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ und mit 200 ppm (g g^{-1}) PTZ verwendet. Die Reaktion wurde im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel bei Verweilzeiten von 0...400 h und Temperaturen von 40...80°C durchgeführt. Mittels NMR-Messungen wurde die Acrylsäure-, Diacrylsäure- und Triacrylsäurekonzentration in den Proben bestimmt. In Abb. 5-31 ist der Konzentrationsverlauf aufgetragen. Man erkennt zu Anfang das sich Di-AA in dem Maße bildet wie AA verbraucht wird, erst ab VWZ > 26 h ist die Bildung von Triacrylsäure ($0,007 \text{ mol L}^{-1}$) festzustellen. Abb. 5-32 und Abb. 5-33 zeigen die weiteren Messungen. Die unterschiedliche Länge der Verweilzeiten im Reaktor wird durch die Länge der Inhibierungsperiode bestimmt.

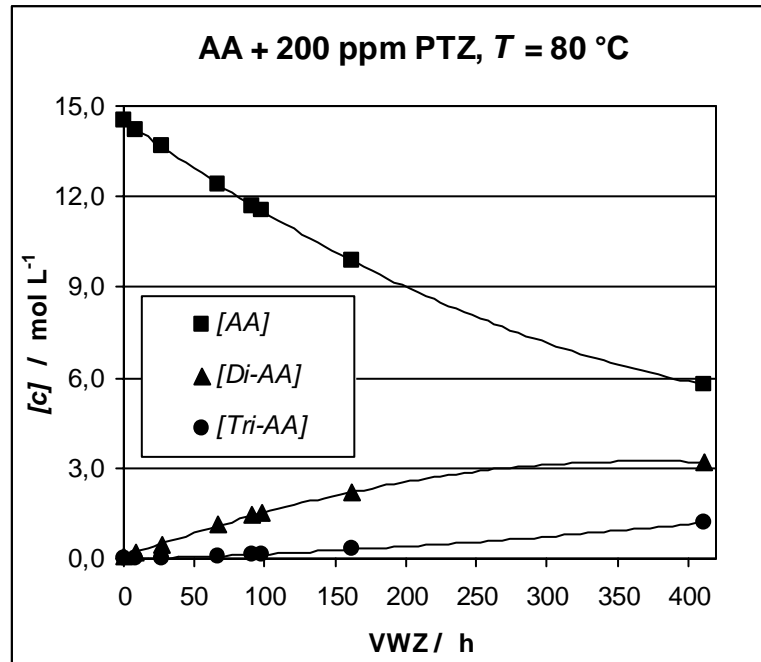


Abb. 5-31: AA-Verbrauch und Di- und Triacrylsäurebildung während der Inhibierungsperiode von AA + 200 ppm PTZ, 80 °C.

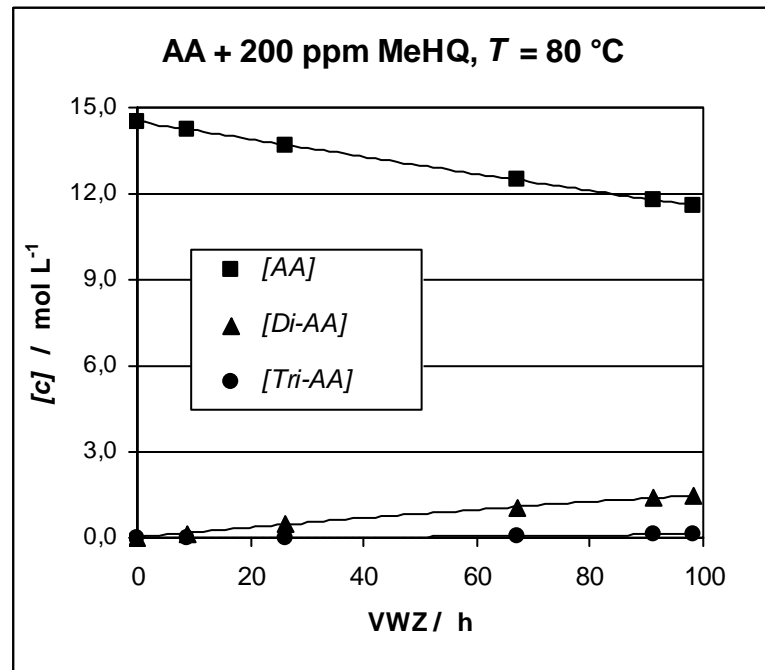


Abb. 5-32: AA-Verbrauch und Di- und Triacrylsäurebildung während der Inhibierungsperiode von AA + 200 ppm MeHQ, 80 °C.

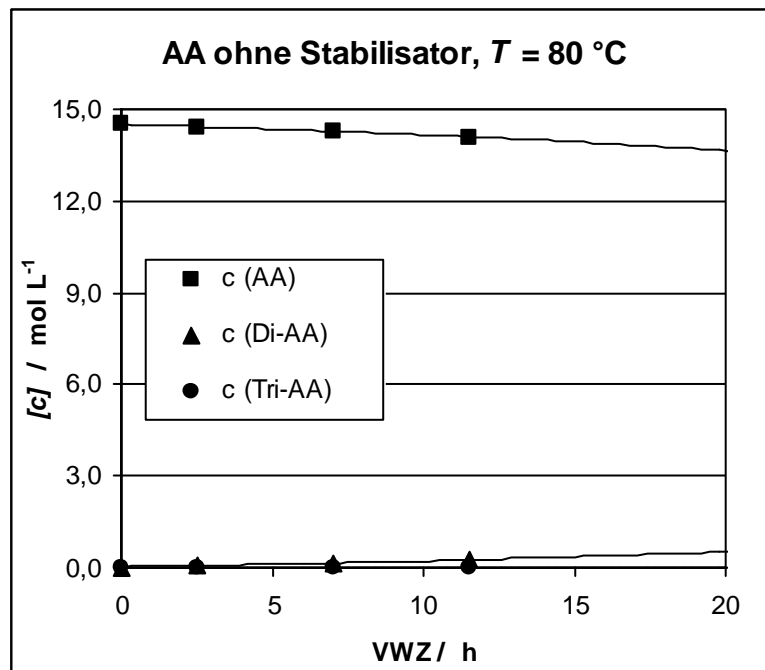


Abb. 5-33: AA-Verbrauch und Di- und Triacrylsäurebildung während der Inhibierungsperiode von AA ohne Stabilisator, 80 °C.

Der Verbrauch von AA und damit die Bildung von Diacrylsäure folgt einer Kinetik zweiter Ordnung (Abb. 5-34) wie die Auftragung von $1/c$ gegen die Verweilzeit, die in guter Näherung eine Gerade ergibt, zeigt. Aus der Steigung

dieser Geraden kann die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bestimmt werden. Dass die DiAA-Bildung mit einer Kinetik zweiter Ordnung beschrieben werden kann, zeigen auch die Messungen von Wampler, der AA unter Lagerbedingungen mit unterschiedlichem Wassergehalt untersuchte [61].

Die Reaktion, die zur Bildung von Diacrylsäure führt, kann folgendermaßen beschrieben werden:



$$\frac{1}{[\text{AA}]_t} = 2 \cdot k_{\text{DiAA}} \cdot t + \frac{1}{[\text{AA}]_0} \quad (5-3)$$

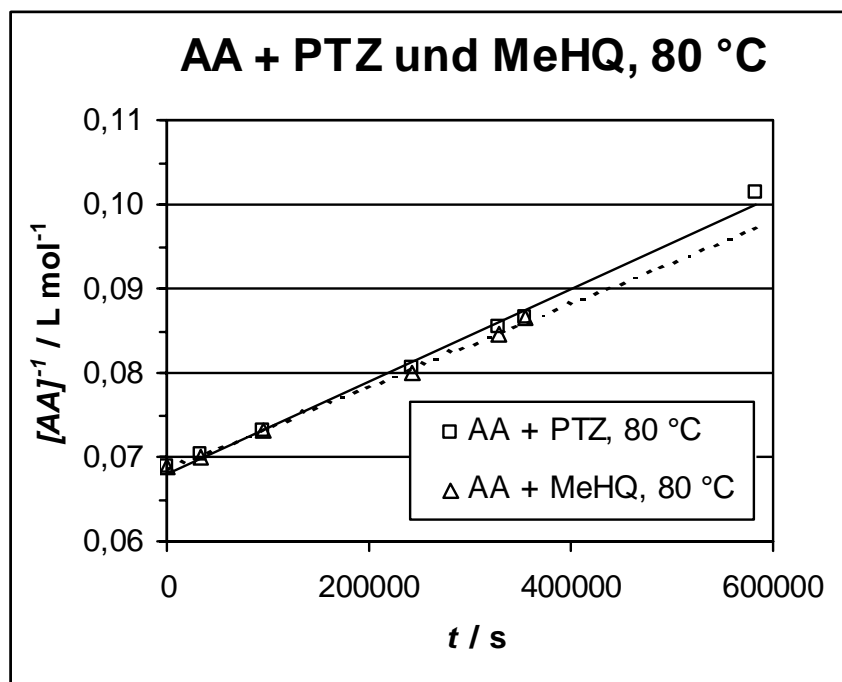
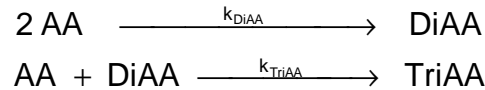


Abb. 5-34: Auftragung von $1/[\text{AA}]$ gegen die Verweilzeit t zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des AA-Verbrauchs.

Die Betrachtungen zur Kinetik des AA-Verbrauchs durch die DiAA-Bildung beruhen jedoch auf der Annahme, dass kein AA-Verbrauch durch andere Prozesse stattfindet. Wenn die Geschwindigkeitskonstanten aus den Messwerten (VWZ = 0...168 h) mit noch minimalem AA-Verbrauch durch Fremdprozesse ermittelt werden, ergibt diese Methode gute Ergebnisse. Bei

höheren AA-Umsätzen und längeren Verweilzeiten (> 400 h) wird aber durch die Triacrylsäure- (TriAA) und Oligomerbildung zusätzlich AA verbraucht, so dass hier die gemachten Berechnungen nicht gelten. Für diesen Bereich mit hohen AA-Umsätzen muss die Triacrylsäurebildung mit einbezogen und folgendes Differentialgleichungssystem numerisch gelöst werden:



$$\begin{aligned} \frac{d[\text{AA}]}{dt} &= -2 \cdot k_{\text{DiAA}} \cdot [\text{AA}]^2 - k_{\text{TriAA}} \cdot [\text{AA}] \cdot [\text{DiAA}] \\ \frac{d[\text{DiAA}]}{dt} &= k_{\text{DiAA}} \cdot [\text{AA}]^2 - k_{\text{TriAA}} \cdot [\text{AA}] \cdot [\text{DiAA}] \\ \frac{d[\text{TriAA}]}{dt} &= k_{\text{TriAA}} \cdot [\text{AA}] \cdot [\text{DiAA}] \end{aligned} \quad (5-4)$$

Die aus Abb. 5-34 berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Acrylsäureverbrauch während der Inhibierungsperiode durch die Diacrylsäurebildung sind für die verschiedenen Stabilisatoren in Tab. 5-4 dargestellt.

Tab. 5-4: Geschwindigkeitskonstante k_{DiAA} für die DiAA-Bildung in verschieden stabilisierter Acrylsäure.

Monomer	$k_{\text{DiAA}} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Standard-abweichung	$T / ^\circ\text{C}$
AA + 200 ppm PTZ	2,7E-08	$\pm 0,1\text{E-08}$	80
AA + 200 ppm MeHQ	2,5E-08	$\pm 0,1\text{E-08}$	80
AA ohne Stabilisator	2,4E-08	$\pm 0,2\text{E-08}$	80

Es zeigt sich, dass während der Inhibierungsperiode ein nicht zu unterschätzender Anteil an Acrylsäure zu Diacrylsäure umgesetzt wird (nach 98 h 20 % AA). Dies ist unerwünscht, da es dadurch bei der Produktion zu Ausbeuteverlusten kommt und die DiAA in AA bei der Weiterverarbeitung störend wirkt. Bei der Herstellung von Polyacrylsäure wird durch einen zu hohen Diacrylsäureanteil die Polymerisation verzögert oder völlig verhindert, da DiAA als in situ gebildeter Stabilisator wirkt [62]. Kommt es zur Polymerisation, werden sowohl DiAA als auch AA in das Polymer eingebaut.

Jedoch hat das so produzierte Polymer andere (unerwünschte) Eigenschaften im Vergleich zu der aus reiner AA hergestellten Polyacrylsäure.

Eine Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten der DiAA-Bildung in Tab. 5-4 zeigt, dass die Stabilisatoren im Standardkonzentrationsbereich einen geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{DiAA} haben. Zwar gilt k_{DiAA} (200 ppm PTZ) \geq k_{DiAA} (200 ppm MeHQ) \geq k_{DiAA} (0 ppm), jedoch mit Standardabweichungen zwischen $0,1 \cdot 10^{-08}$ und $0,2 \cdot 10^{-08}$ L mol⁻¹ s⁻¹ sind die Geschwindigkeitskonstanten im Rahmen der Fehlergrenze vergleichbar groß.

Mit weiteren Untersuchungen bei höheren Stabilisatorkonzentrationen (≥ 2000 ppm) müsste ein eventueller katalytischer Effekt der Stabilisatoren abgeklärt werden.

Das Differentialgleichungssystem (5-4) wurde mit dem Programm Mathematica 4.1 numerisch gelöst. Als Modellparameter wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_{DiAA} und k_{TriAA} variiert. Die beste Übereinstimmung von Messung und Modellierung ergab sich mit den Werten in Tab. 5-5. Dabei zeigte der Fit für TriAA immer die größten Abweichungen. Insgesamt zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstante der DiAA- und TriAA-Bildung bei 80 °C in etwa gleich groß sind.

Tab. 5-5: Modellparameter für k_{DiAA} und k_{TriAA} .

$k_{DiAA} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{TriAA} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$
3,05E-08	3,10E-08	80

5.2.1.1 Modellvorstellungen zum Stabilisatoreinfluss auf die DiAA-Bildung

Es zeigt sich in vielen Untersuchungen, dass die Bildung von Diacrylsäure aus Acrylsäure von vielen Nebenprodukten katalysiert werden kann. Vor allem Wasser [61] und als Nucleophil agierende Reagenzien (z. B. Phosphine, Pyridin) [48] zeigen hier einen starken Einfluss auf die

Bildungsgeschwindigkeit von DiAA und der höheren Oligomeren. Deshalb ist vorstellbar, dass auch PTZ als Stabilisator die Reaktion auf eine dieser Arten beschleunigt. Denkbar wäre eine katalytische Wirkung auf die DiAA-Bildung nach folgendem Mechanismus:

- 1) PTZ kann als Lewis-Base (Nucleophil) mit der Doppelbindung von AA reagieren und so AA als Nucleophil aktivieren (Abb. 5-35).

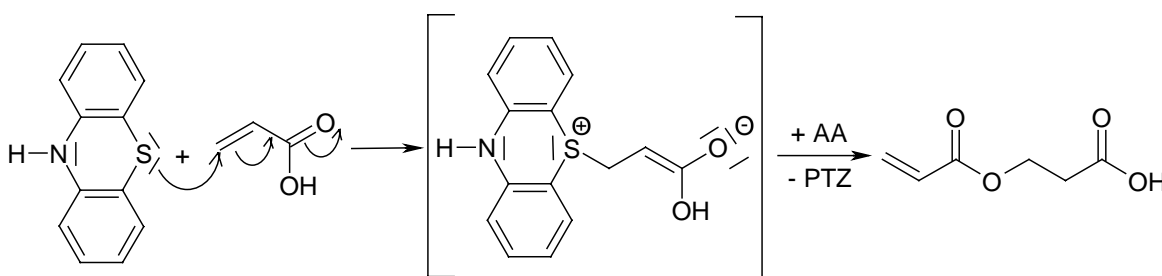


Abb. 5-35: Nucleophiler Angriff von PTZ an der Doppelbindung von AA und die Weiterreaktion zu DiAA.

5.2.2 Bildungsgeschwindigkeit von Diacrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur

Um die Temperaturabhängigkeit der DiAA-Bildung in AA mit 200 ppm PTZ zu quantifizieren, wurden die Messungen von 40..80 °C durchgeführt. Die DiAA-Bildung kann in diesem Temperaturbereich mit einer Kinetik zweiter Ordnung beschrieben werden, wie die Auftragungen von $1/c$ gegen t zeigen. Bei Temperaturen von 40...60 °C ist nur am Ende der Verweilzeit (0...168 h) die Bildung von geringen Mengen Triacrylsäure festzustellen. Wie in Abb. 5-36 zu erkennen ist, nimmt die Steigung und damit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante schon bei 60 °C stark ab. Die sich aus der Steigung ergebenden Werte für k_{DiAA} sind in Tab. 5-6 aufgelistet.

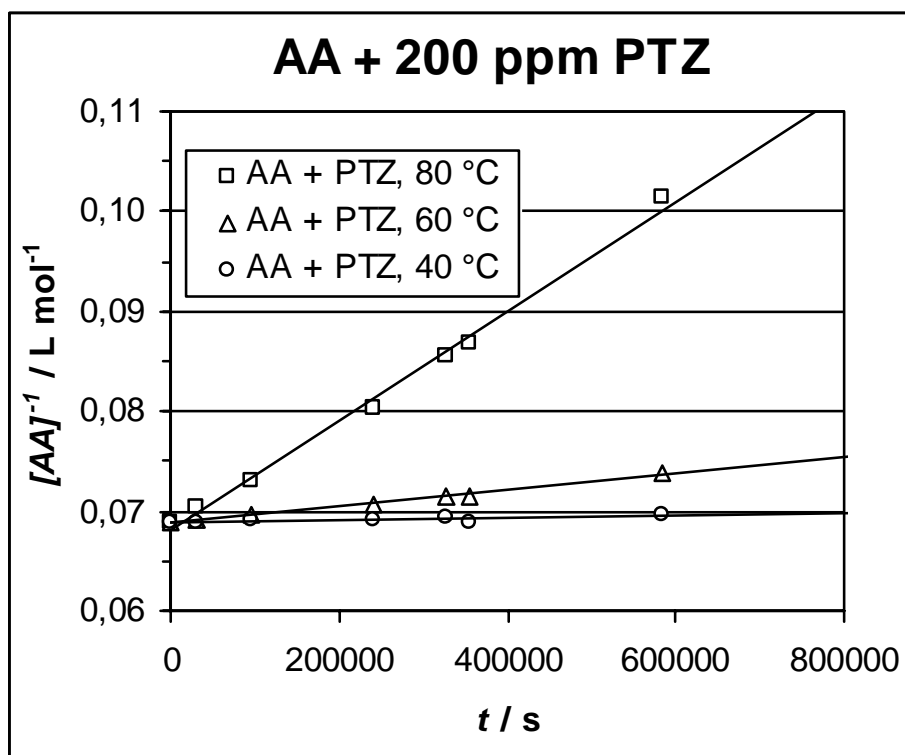


Abb. 5-36: Auftragung von $1/[AA]$ gegen die Verweilzeit t zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der DiAA-Bildung bei verschiedenen Temperaturen.

Tab. 5-6: Geschwindigkeitskonstante k_{DiAA} für die DiAA-Bildung bei verschiedenen Temperaturen.

Monomer	$k_{DiAA} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Standard-abweichung	$T / ^\circ\text{C}$
AA + 200 ppm PTZ	2,7E-08	$\pm 0,1\text{E-}08$	80
AA + 200 ppm PTZ	4,1E-09	$\pm 0,1\text{E-}09$	60
AA + 200 ppm PTZ	5,9E-10	$\pm 0,2\text{E-}10$	40

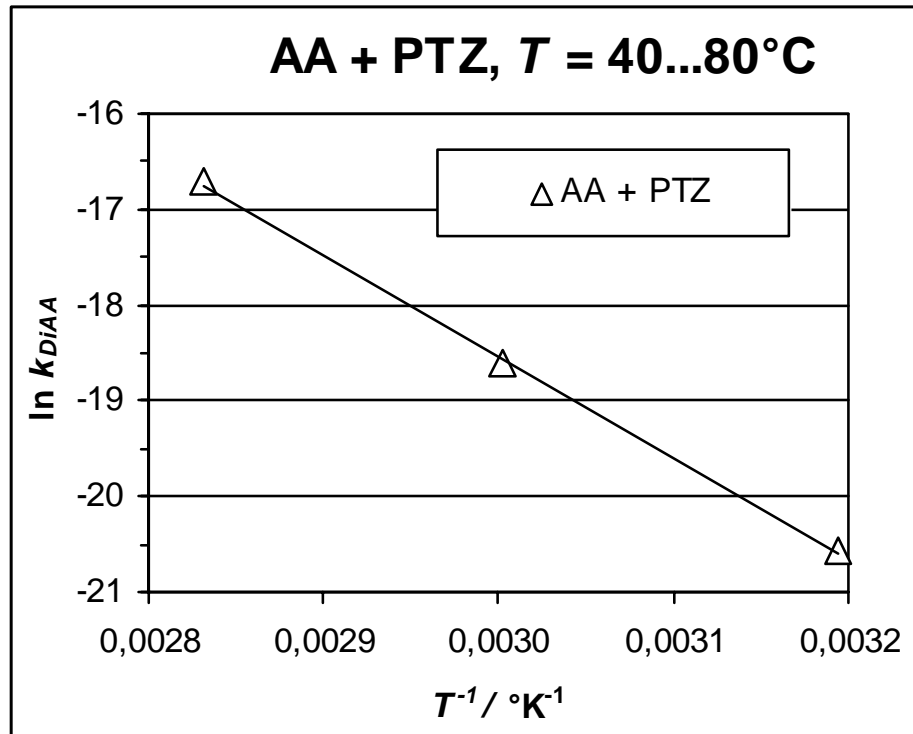


Abb. 5-37: Arrhenius-Auftragung der DiAA-Bildungsraten in AA mit 200 ppm PTZ.

Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (Abb. 5-37) ist es nun möglich k_{DiAA} bei verschiedenen Aufarbeitungstemperaturen zu bestimmen. Die Gleichung lautet:

$$k_{DiAA} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

$$A = 6 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5-5)$$

$$E_A = -88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mit den kinetischen Gleichung in Kap. 5.2.1 lassen sich der AA-Verbrauch und die DiAA-Bildung jetzt auch als Funktion der Verweilzeit t und der Temperaturen T berechnen.

$$\frac{1}{[AA]_t} = 2 \cdot A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \cdot t + \frac{1}{[AA]_0} \quad (5-6)$$

5.3 Inhibierungsperiode und O₂-Verbrauch von Acrylsäureestern

Um herauszufinden in wie weit die Ergebnisse und Aussagen der AA-Untersuchungen auch auf andere Acrylmonomere übertragbar sind, wurden O₂-Verbrauchsmessungen und Stabilitätsuntersuchungen an vier Acrylsäureestern (2-Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat) durchgeführt. Alle Acrylester sind aufgrund ihrer größeren Polymerisationsstabilitäten im Vergleich zu AA (200 ppm MeHQ) standardmäßig nur mit 15 ppm MeHQ stabilisiert. Die Messungen zum O₂-Verbrauch wurden in diskontinuierlich betriebenen Rührkesseln via O₂-Sonde (Abb. 4-4) durchgeführt.

5.3.1 2-Ethylhexylacrylat (EHA)

Die Stabilität von EHA mit 15 ppm MeHQ ist in Gegenwart von Luft größer als unter reiner Stickstoffatmosphäre (Abb. 5-38).

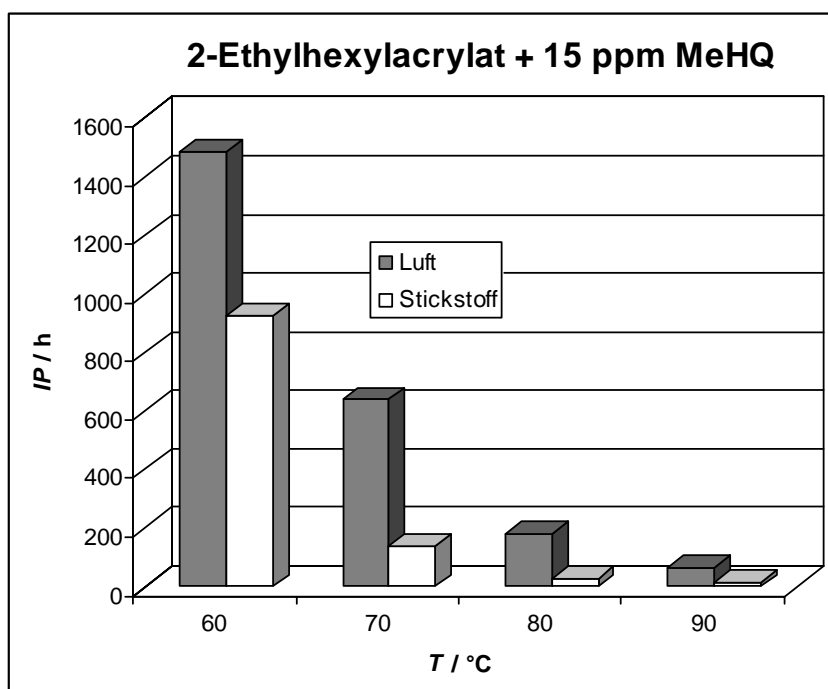


Abb. 5-38: Inhibierungsperiode (IP) von EHA + 15 ppm MeHQ in Luft- und Stickstoffatmosphäre (60...110 °C).

Dies ist auch aufgrund des Wirkungsmechanismus von MeHQ als Stabilisator zu erwarten. Bei den Messungen der Sauerstoffkonzentration ist eine Abnahme mit zunehmender Reaktionszeit festzustellen, die jedoch nicht exakt linear verläuft (Abb. 5-39). Bei 60 °C ist nach 7 h eine Abnahme von ca. 0,3 ppm festzustellen. Hier kann von keinem signifikanten O₂-Verbrauch gesprochen werden, da die Messungen im Bereich der Fehlergrenze liegen. Erst bei Temperaturen von 90 °C nimmt die Sauerstoffkonzentration nach 10 h merklich um 1,6 ppm ab.

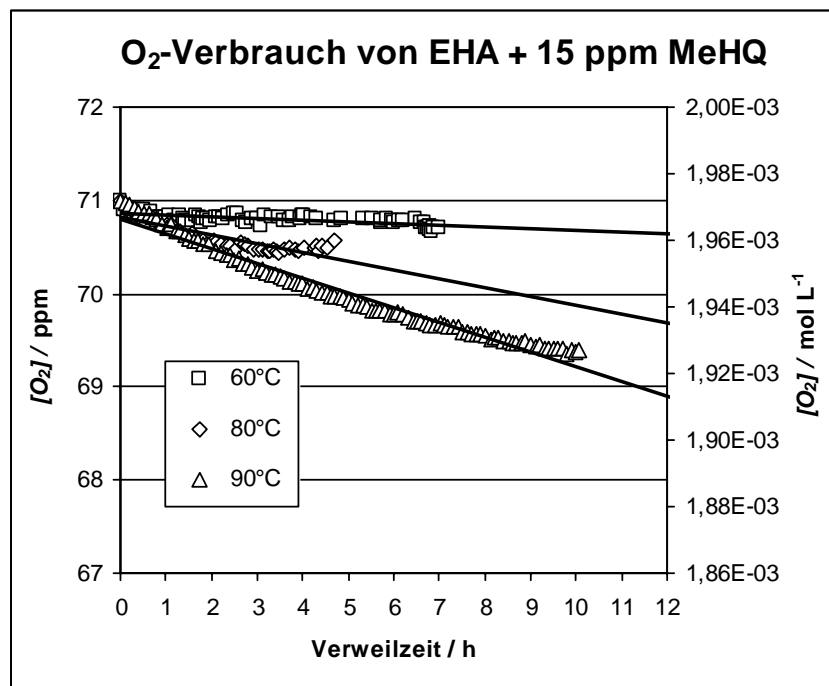


Abb. 5-39: Verlauf der O₂-Konzentration in EHA + 15 ppm MeHQ im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (60...90 °C).

5.3.2 Butylacrylat (BuA)

Analog zu EHA ist auch bei BuA mit 15 ppm MeHQ eine längere Inhibierungsperiode in Gegenwart von Luft im Vergleich zu Stickstoff festzustellen (Abb. 5-40). Im Temperaturbereich von 60...90 °C ist eine lineare Abnahme der Sauerstoffkonzentration in BuA messbar (Abb. 5-41).

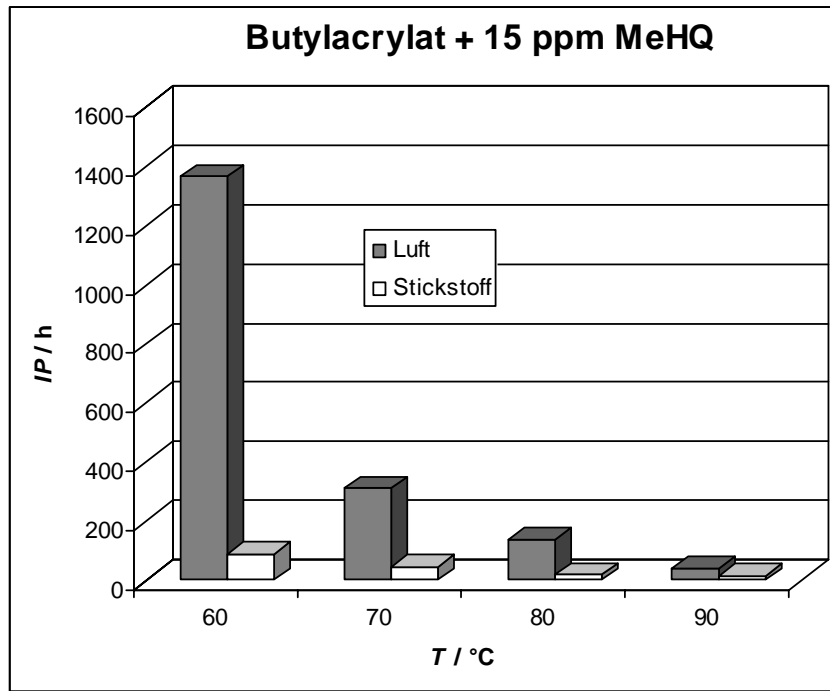


Abb. 5-40: Inhibierungsperiode (IP) von BuA + 15 ppm MeHQ in Luft- und Stickstoffatmosphäre (60...110 °C).

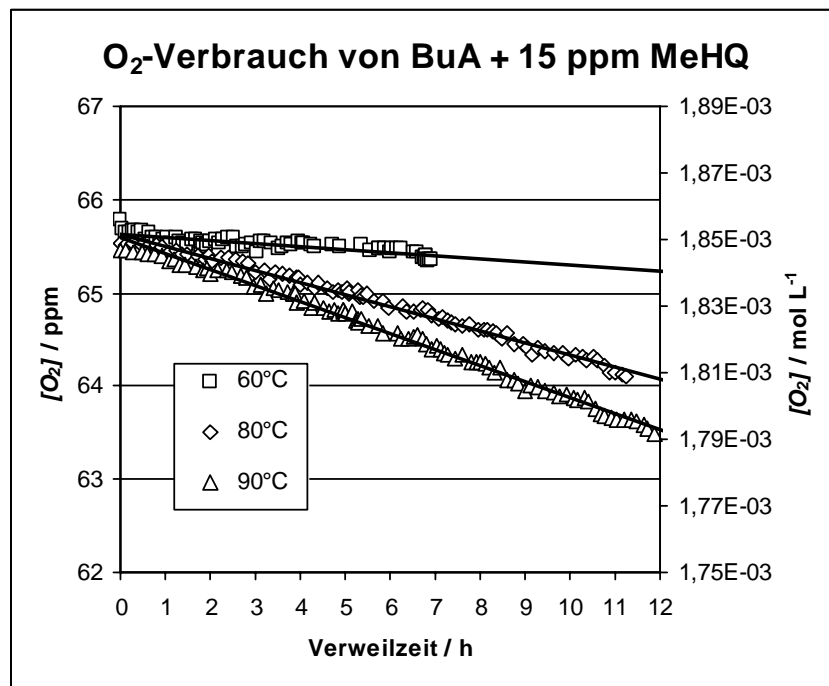


Abb. 5-41: Verlauf der O₂-Konzentration in BuA + 15 ppm MeHQ im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (60...90 °C).

5.3.3 Ethylacrylat (EtA)

In Analogie zur MeHQ Inhibierung in AA ist bei BuA mit 15 ppm MeHQ eine größere Inhibierungsperiode in Gegenwart der Luft- im Vergleich zur N₂-Atmosphäre festzustellen (Abb. 5-42). Im Temperaturbereich von 60...80 °C ist eine lineare Abnahme der Sauerstoffkonzentration in EtA messbar (Abb. 5-43). So ist bei 80 °C nach 10 h etwa ein O₂-Verbrauch von ≈ 1 ppm messbar.

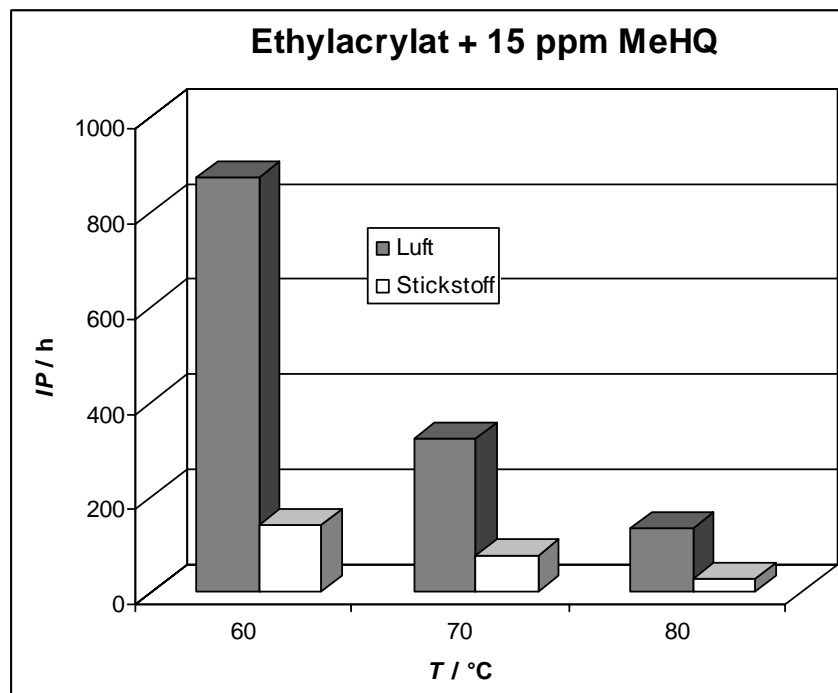


Abb. 5-42: Inhibierungsperiode (IP) von EtA + 15 ppm MeHQ in Luft- und Stickstoffatmosphäre (60...80 °C).

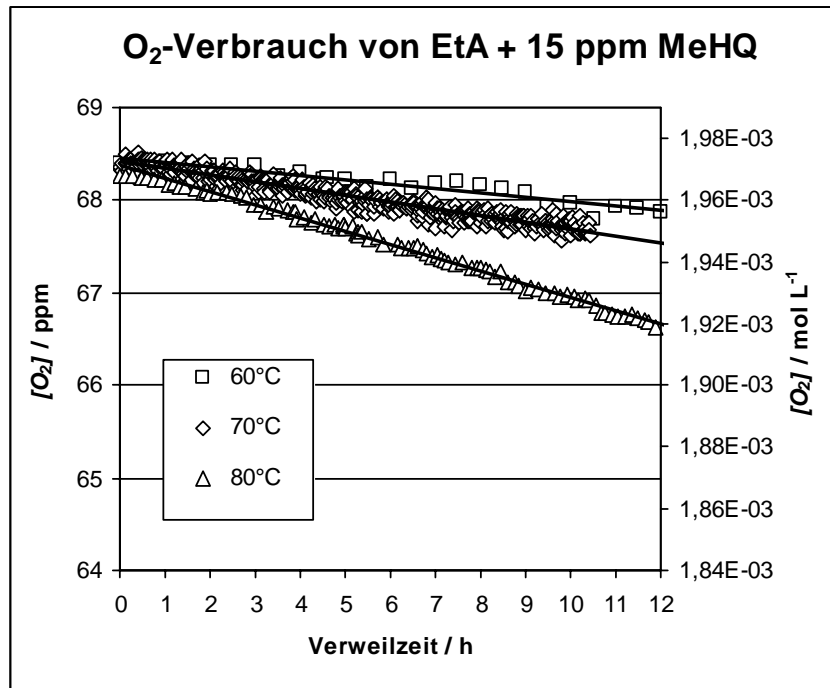


Abb. 5-43: Verlauf der O₂-Konzentration in EtA + 15 ppm MeHQ im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (60...80 °C).

5.3.4 Methylacrylat (MeA)

Methylacrylat ist der Ester mit der niedrigsten Molmasse (86 g mol⁻¹) und einem Siedepunkt von 80 °. Die Polymerisationsstabilität ist ähnlich wie bei EtA gestaffelt, lediglich eine Verschiebung zu kleineren Inhibierungsperioden ist festzustellen (Abb. 5-44). Im Temperaturbereich von 40...70 °C ist eine lineare Abnahme der Sauerstoffkonzentration in MeA messbar (Abb. 5-45). Bei T von 40...50 °C sind die Messwerte einer größeren Schwankungsbreite unterworfen. Bei T von 60...70 °C ist am Ende der Messung eine Zunahme des O₂-Verbrauchs sichtbar. Insgesamt gestalteten sich die Messungen mit MeA aufgrund des hohen Dampfdrucks und der O₂-Messung nahe des Siedepunkts im Vergleich zu den anderen Acrylaten am schwierigsten.

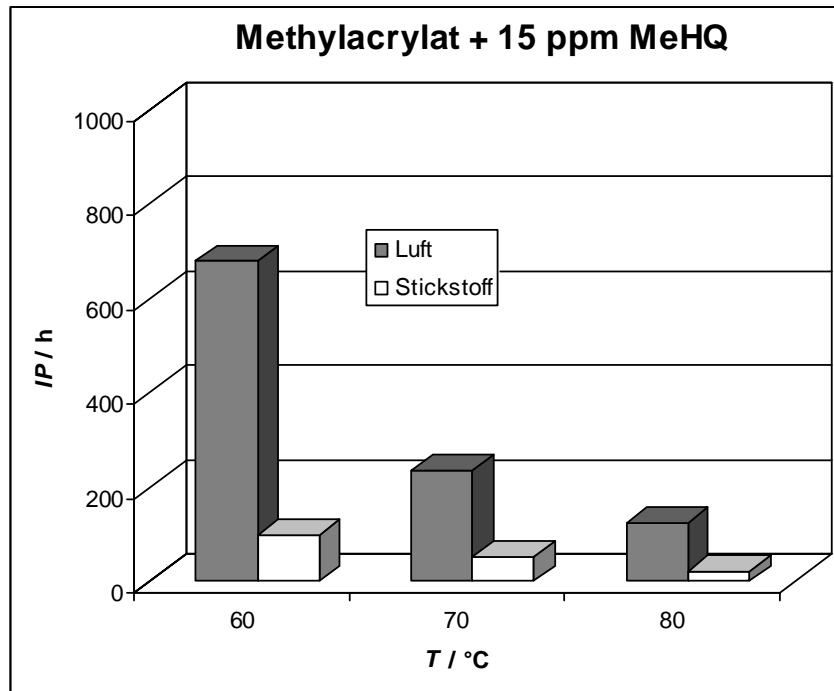


Abb. 5-44: Inhibierungsperiode (IP) von MeA + 15 ppm MeHQ in Luft- und Stickstoffatmosphäre (60...80 °C).

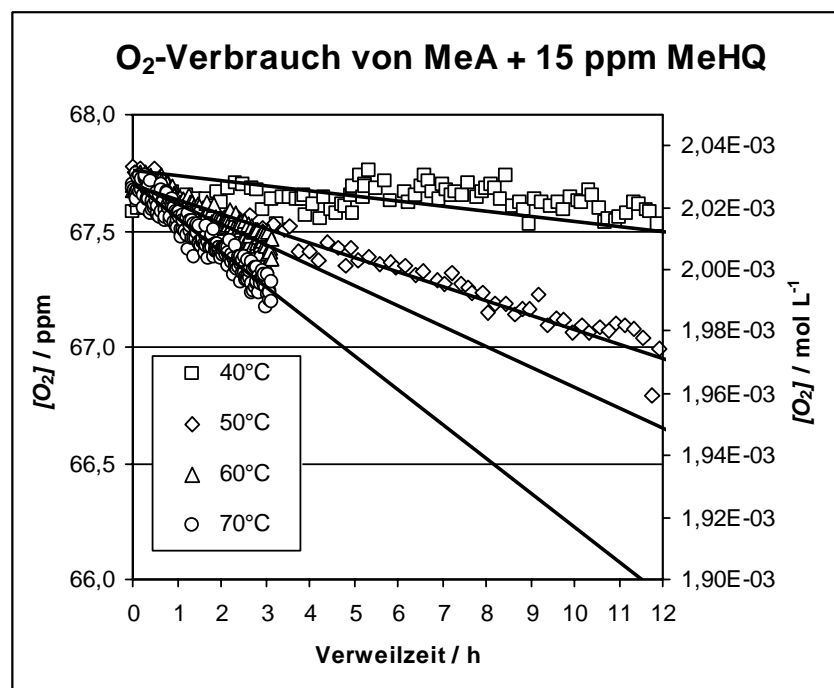


Abb. 5-45: Verlauf der O_2 -Konzentration in MeA + 15 ppm MeHQ im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (40...70 °C).

5.3.5 Vergleich der Inhibierungsperiode der Acrylsäureester

Um herauszufinden ob eine Korrelation zwischen der Polymerisationsinhibierung und Monomerkonzentration vorliegt, sollen hier einige Betrachtungen angestellt werden.

Bei den AA-Estern kommt es mit zunehmender Größe des Alkylrestes zu einem intramolekularen Verdünnungseffekt der Doppelbindungskonzentration (Abb. 5-46).

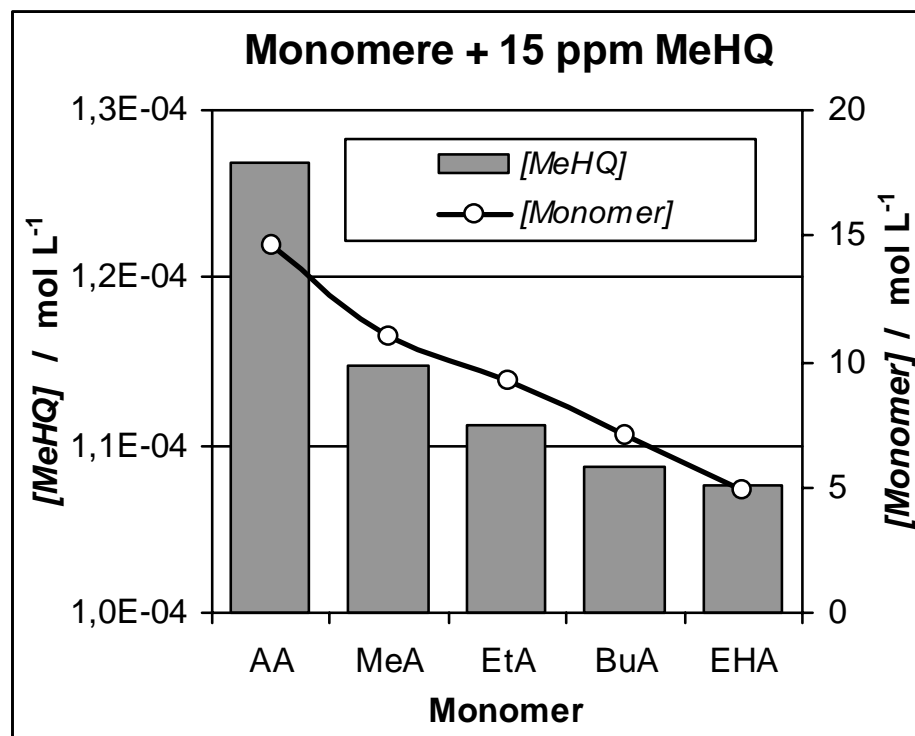


Abb. 5-46: Monomer- / MeHQ-Konzentration der verschiedenen Monomere.

Nimmt man die Monomerkonzentration $[M]$ (= Doppelbindungskonzentration) als Maß für die Inhibierungsperiode, so sollte mit abnehmender Monomerkonzentration diese zunehmen. Um Überlagerungen durch Stabilisator- und O_2 -Konzentration in den verschiedenen Monomeren auszuklammern, wird die Monomerkonzentration durch zwei Korrekturfaktoren berichtigt $[M_{ber.}]$. Tab. 5-7 zeigt die Monomer-, MeHQ- und O_2 -Konzentration sowie die auf AA bezogenen Korrekturfaktoren für die verschiedenen Acrylmonomere.

Tab. 5-7. Monomer-, MeHQ- und O_2 -Konzentration sowie die Korrekturfaktoren für die verschiedenen Acrylmonomere.

Monomer	$[M]$ mol L ⁻¹	$[MeHQ]$ ppm (g g ⁻¹)	$[MeHQ]$ mol L ⁻¹	Faktor (MeHQ)	
AA	14,6	15,0	1,27E-04	1,0	
MeA	11,0	15,0	1,15E-04	0,9	
EtA	9,2	15,0	1,11E-04	0,9	
BuA	7,0	15,0	1,09E-04	0,9	
EHA	4,8	15,0	1,08E-04	0,8	
Monomer	$[M]$ mol L ⁻¹	$[O_2]$ ppm (g g ⁻¹)	$[O_2]$ mol L ⁻¹	Faktor (O_2)	$[M_{ber.}]$ mol L ⁻¹
AA	14,6	56,0	1,84E-03	1,0	14,6
MeA	11,0	67,7	2,01E-03	1,1	10,9
EtA	9,2	68,4	1,97E-03	1,1	8,6
BuA	7,0	65,6	1,85E-03	1,0	6,0
EHA	4,8	71,0	1,97E-03	1,1	4,4

In Abb. 5-47 ist die Inhibierungsperiode der einzelnen Monomere als Funktion von $[M_{ber.}]$ aufgetragen. Es ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen $[M_{ber.}]$ und IP . Damit ist eine grobe Abschätzung der Zeit bis zum Polymerisationsbeginn eines Acrylsäureesters bzw. eines Acrylsäureestergemisches möglich.

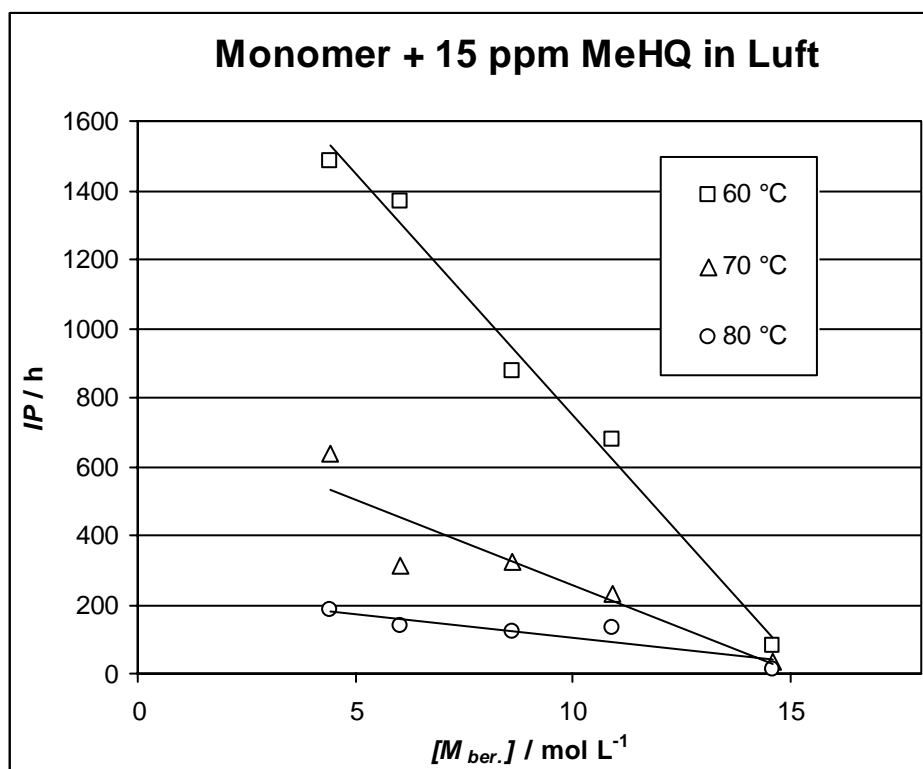


Abb. 5-47: Inhibierungsperiode (IP) als Funktion der berichtigten Monomerkonzentration $[M_{ber.}]$.

Wie an den Abweichungen bei 70 °C im niederen Konzentrationsbereich zu erkennen ist, kann diese Korrelation nur in einer ersten Näherung angewandt werden. Diese Methode ist aber für eine Abschätzung der Zeit bis zum Polymerisationsbeginn eines Acrylsäureesters bzw. eines Acrylestergemisches gut geeignet. Für die mit 15 ppm (g g^{-1}) MeHQ stabilisierten Acrylsäureester ergeben sich die linearen Beziehungen in Tab. 5-8.

Tab. 5-8: Geradengleichungen zur Abschätzung der Inhibierungsperiode (IP) als Funktion der Monomerkonzentration.

T / °C	Geradengleichung
80	$IP = -140 (\pm 9) * [M_{ber.}] + 2145 (\pm 85)$
70	$IP = -49 (\pm 13) * [M_{ber.}] + 749 (\pm 122)$
60	$IP = -14 (\pm 4) * [M_{ber.}] + 244 (\pm 39)$

5.3.6 Vergleich der O₂-Verbrauchsraten der Acrylsäureester

Der O₂-Verbrauch in allen Acrylaten ist wesentlich geringer als in Acrylsäure. Je nach Temperatur, liegen die Werte für Acrylsäure im Bereich von 10^{-5} ... 10^{-6} und für die Acrylate im Bereich von 10^{-6} ... 10^{-7} mol L⁻¹ h⁻¹, um mehr als das 10-fache auseinander (Abb. 5-48).

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Acrylaten sind geringer und liegen im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $5 \cdot 10^{-6}$. Hierbei hat MeA die größten und EHA die geringsten Sauerstoffverbrauchsrate. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Größe des Alkylrestes des Esters der Sauerstoffverbrauch geringer ist.

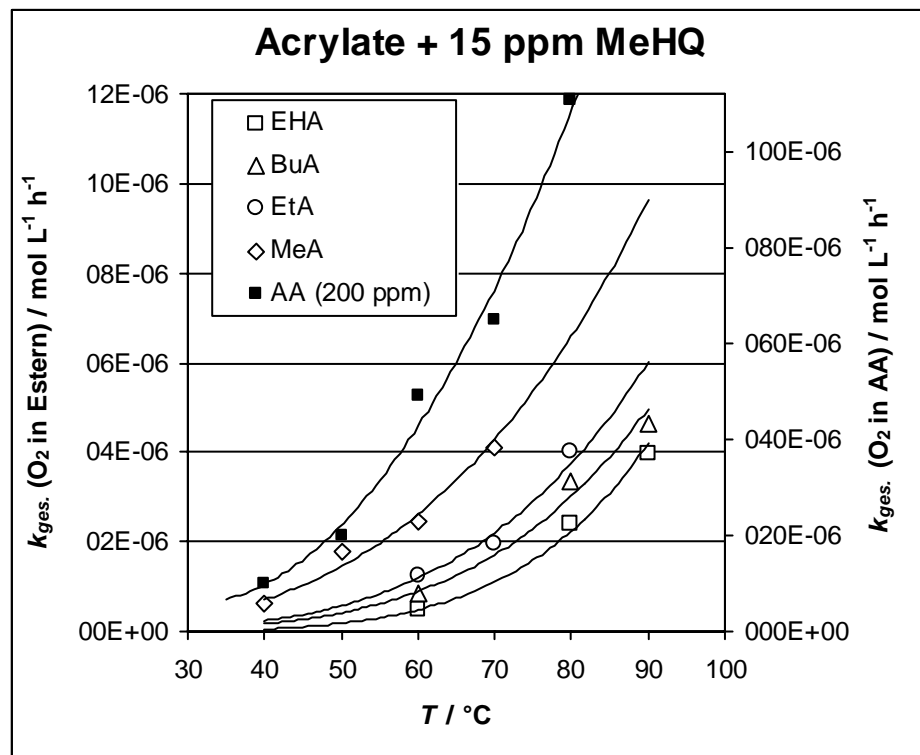


Abb. 5-48: Die O₂-Verbrauchsraten $k_{ges.}(O_2)$ von AA, EHA, BuA, EtA und MeA im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (40...90 °C).

Eine Auftragung der O₂-Verbrauchsraten aus Abb. 5-48 als Funktion der Doppelbindungskonzentration der Acrylsäureester zeigt in guter Näherung einen linearen Verlauf (Abb. 5-49). Dieser lineare Verlauf ist jedoch nur für die Gruppe der Acrylsäureester extrapolierbar. Acrylsäure selbst zeigt ein völlig abweichendes Verhalten.

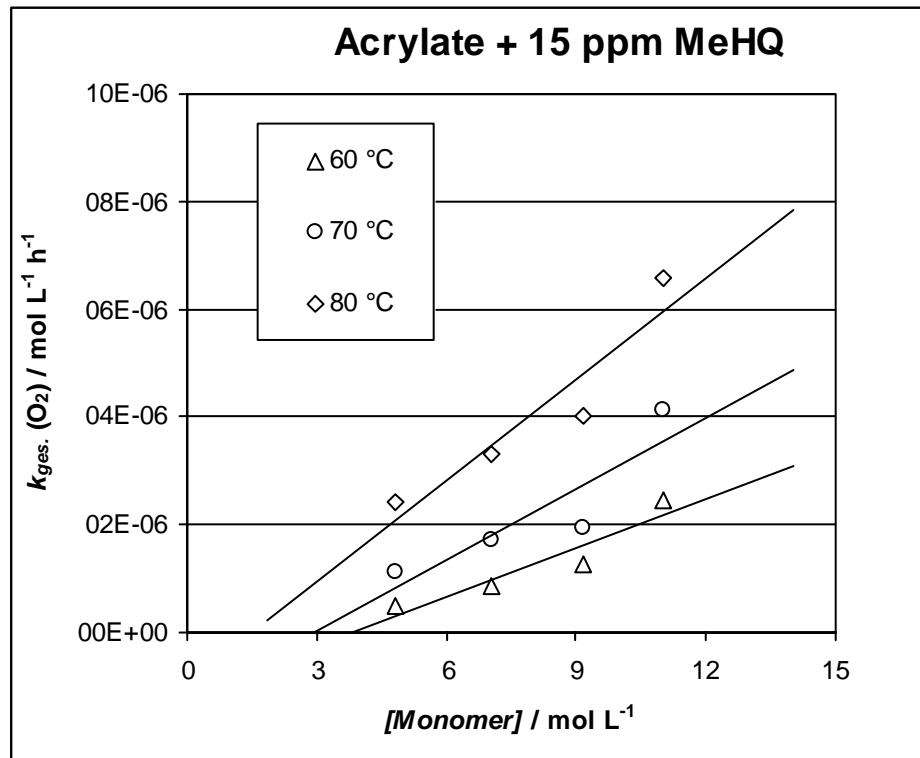


Abb. 5-49: Die O₂-Verbrauchsrate $k_{\text{ges.}}(\text{O}_2)$ von EHA, BuA, EtA und MeA als Funktion der Monomerkonzentration (Doppelbindungskonzentration) im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (60...80 °C).

Die Arrhenius Auftragungen der O₂-Verbrauchsrate in den verschiedenen Acrylaten zeigen, dass damit die O₂-Verbrauchsreaktionen gut beschrieben werden können (Abb. 5-50). Die sich nach Arrhenius ergebenden Aktivierungsenergien (E_A) liegen zwischen 50 und 80 kJ mol⁻¹ (Tab. 5-9). Dabei verlaufen die Aktivierungsenergien (E_A) in der Reihenfolge EHA>BuA≥EtA≥MeA.

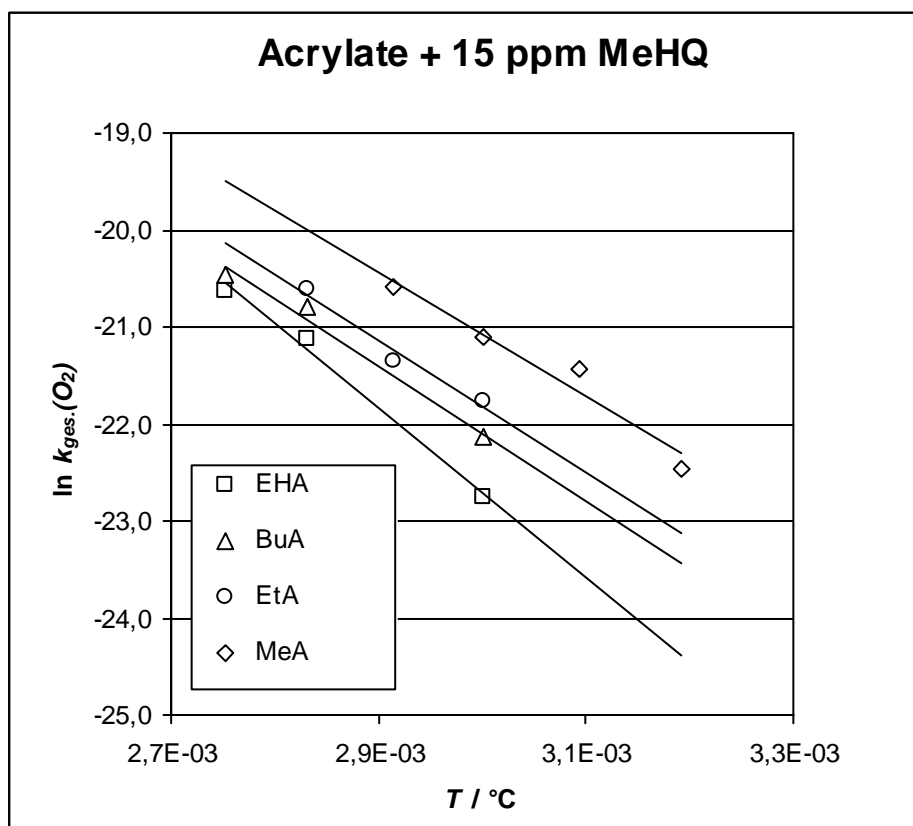


Abb. 5-50: Arrhenius Auftragung der O_2 -Verbrauchsrate $k_{\text{ges.}}(\text{O}_2)$ von EHA, BuA, EtA und MeA im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (40...90 °C).

Tab. 5-9: Aktivierungsenergien (E_A) aus den Arrhenius-Berechnungen.

$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	Standard-abweichung
O_2 ges. (EHA in Luft)	73	± 6
O_2 ges. (BuA in Luft)	58	± 7
O_2 ges. (EtA in Luft)	57	± 9
O_2 ges. (MeA in Luft)	53	± 16

5.3.7 Radikalbildungs- und MeHQ-Verbrauchsrate

Ein entscheidender Parameter bei der Polymerisation ohne Radikalstarter ist die Radikalbildungsrate in den Monomeren selbst. Dies ist der Primärfaktor, durch den der Sauerstoff- und MeHQ-Verbrauch hervorgerufen wird. Mit der Annahme, dass O_2 und MeHQ im Verhältnis 2:1 und deshalb O_2 und Initiatorradikale im Verhältnis 1:1 verbraucht werden (Kap. 3.6), lassen sich folgende Initiatorradikalbildungsraten berechnen (Abb. 5-51):

Es ist zu erkennen, dass die Ester wesentlich geringere Radikalbildungsraten im Vergleich zu AA aufweisen. Bei AA ist zudem ein starker Anstieg von k_R zwischen 80 und 90 °C festzustellen, der bei den Estern in dieser Form nicht auftritt. In AA setzt in diesem Bereich der Peroxidzerfall gebildeter Mischpolymere ($-O_2-AA-O_2-AA-$) ein, der für einen zusätzlichen Beitrag zur Radikalbildung verantwortlich ist. Das Fehlen des rapiden Anstiegs der Radikalbildungsrate bei höheren Temperaturen ist bei den Estern als Indiz für eine geringere Mischpolymerbildung mit O_2 zu werten.

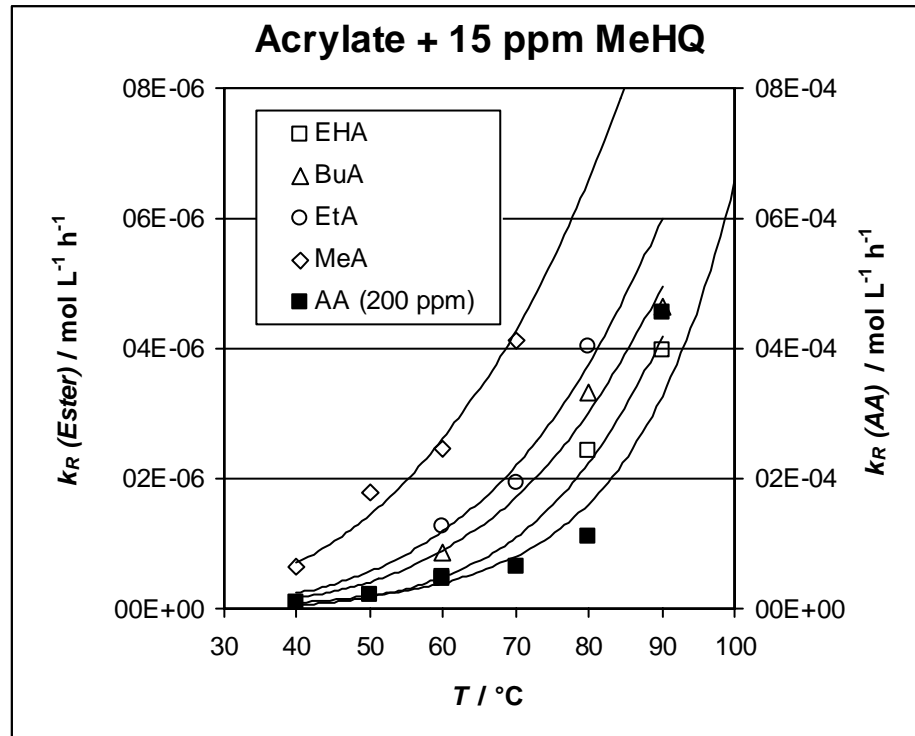


Abb. 5-51: Initiatorradikalbildungsrate in verschiedenen Monomeren als Funktion der Temperatur.

Mit den aus dem O_2 -Verbrauch hervorgehenden MeHQ-Verbrauchsraten kann die IP der Acrylsäureester berechnet werden. Jedoch nur unter der Annahme eines O_2 / MeHQ-Verhältnisses von 4:1 stimmen berechnete und gemessene Inhibierungsperiode gut überein. Ein weiterer Stabilisierungsfaktor stellt der Übergang vom stabilisierten zum unstabilisierten System dar. Bei den mit 15 ppm MeHQ versetzten Acrylsäureestern ist MeHQ der limitierende Faktor und es steht genügend Sauerstoff zur Verfügung. Nachdem also alles MeHQ verbraucht worden ist, tritt anstelle der MeHQ/ O_2 - (stabilisiert) eine reine O_2 -Stabilisierung (unstabilisiert), die einen zusätzlichen Beitrag zur Polymerisationsinhibierung liefert. Damit kann der Unterschied zwischen berechneter und gemessener IP, besonders bei niedrigeren Temperaturen (60 °C), erklärt werden. Abb. 5-52 zeigt die berechnete ($IP_{ber.}$) und gemessene Inhibierungsperiode ($IP_{gem.}$) sowie den MeHQ- bzw. O_2 -Verbrauch bis zum Polymerisationsbeginn am Beispiel von BuA.

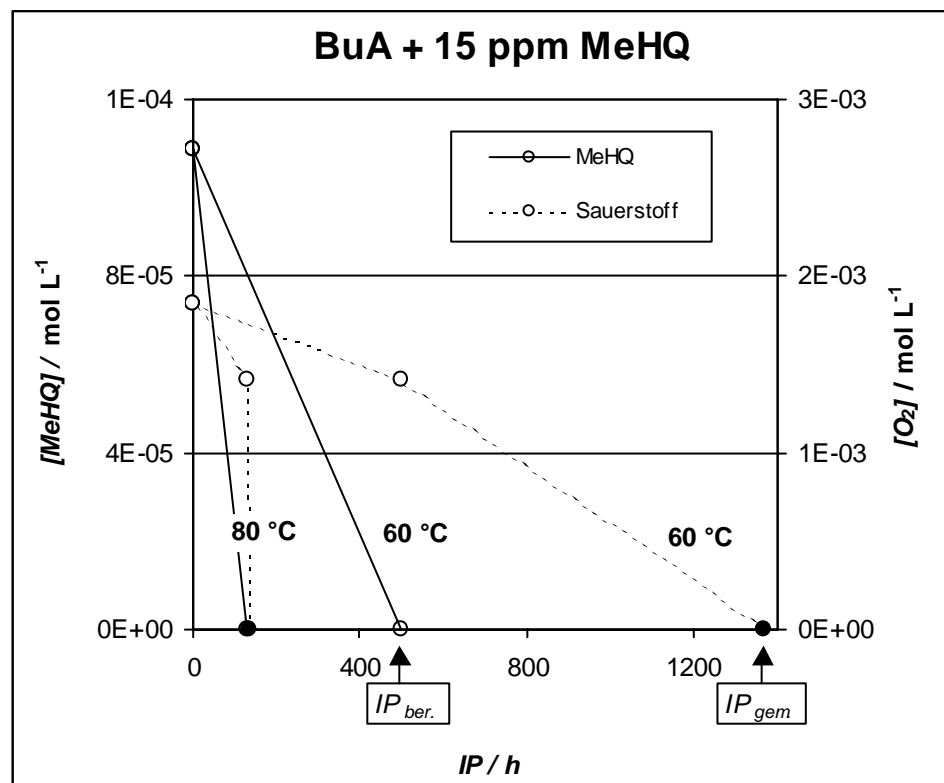


Abb. 5-52: Berechnung der IP anhand des MeHQ- und O_2 -Verbrauchs am Beispiel von BuA + 15 ppm MeHQ.

Es ist zu erkennen, dass bei 60 °C eine starke Abweichung von $IP_{ber.}$ zu $IP_{gem.}$ besteht. Dies ist ein Indiz dafür, dass die reine O₂-Stabilisierung bei 60 °C einen sehr großen Einfluss hat ($IP_{gem.} - IP_{ber.} = 868$ h), während bei 80 °C dieser Effekt nur noch sehr gering ist ($IP_{gem.} - IP_{ber.} = 5$ h). Wie mit den gestrichelten Linien angedeutet wird, ist am Übergang von der MeHQ/O₂- zur O₂-Stabilisierung mit einem höheren O₂-Verbrauch zu rechnen. Da es hier zur Mischpolymerbildung aus O₂ und Acrylsäureester kommen kann (Kap. 3.8). Abschließend ist festzustellen, dass die Abschätzung der IP mit der Monomerkonzentration (Abb. 5-47) und dem MeHQ-/O₂-Verbrauch (Abb. 5-52) gute Ergebnisse ergibt, die sich mit abnehmender Temperatur ($T < 80^\circ\text{C}$) verschlechtert.

5.3.8 Modellvorstellungen zum O₂-Verbrauch in Acrylsäure und Acrylsäureestern

Aufgrund der Möglichkeit von Wasserstoffbrückenbindungen bildet AA wie in Kap. 3.10 beschrieben Assoziate verschiedener Größen. Damit besitzt AA im flüssigen Zustand eine strukturierte Nahordnung, die eine gewisse Vororientierung der einzelnen AA Moleküle vorgibt. Diese Vororientierung bestimmt maßgeblich das Polymerisationsverhalten. Denn nach dem Start einer Radikalkette kann durch die Vororientierung der Monomerbausteine der Polymer- und Copolymerwachstum beschleunigt ablaufen [16]. Durch die schnellere Copolymerisation wird dementsprechend mehr Sauerstoff verbraucht. In AA stoppt MeHQ die Copolymerisation nachdem im Mittel drei AA / O₂ Einheiten miteinander reagiert haben (Kap. 5.1.12). Bei Abwesenheit von MeHQ können Copolymerisate mit bis zu 50 AA / O₂ Einheiten entstehen [24, 27, 28].

In den AA-Estern ist die Ausbildung von H-Brücken nicht möglich, deshalb wird die Polymerisation nicht von Assoziatstrukturen wie in AA beeinflusst. Es ist denkbar dass diese fehlende Nahordnung zu einer geringeren Polymerisations- und Copolymerisationsgeschwindigkeit führt. Dies würde auch den geringeren O₂-Verbrauch der AA-Ester im Vergleich zu AA erklären. Ein weiterer Grund sind die kleineren Initiatorradikalbildungsraten

verbunden mit den geringeren Doppelbindungskonzentrationen in den AA-Estern. Ursache könnte eine geringere Bildung von Peroxiden während der Aufarbeitung und Lagerung in Gegenwart von Luftsauerstoff sein. Ein Indiz hierfür ist der „normale“ Anstieg der Radikalbildungsraten zwischen 80 und 90 °C. Ein Vergleich zu AA zeigt in diesem Temperaturbereich einen überproportionalen Anstieg, der durch den zusätzlichen Radikalbildungsbeitrag des Peroxidzerfalls herrührt.

5.4 Einfluss von Nebenprodukten und Verunreinigungen auf den O₂-Verbrauch und die Inhibierungsperiode von Acrylsäure

Bei der Acrylsäureproduktion liegt die Selektivität der Katalysatoren bezüglich Acrylsäure im Bereich zwischen 85...90 %. Als Nebenprodukte werden vor allem Aldehyde und gesättigte Carbonsäuren gebildet. Diese müssen dann während der Aufarbeitung abgetrennt werden, um Reinst-AA herzustellen. Einige dieser Nebenprodukte bereiten jedoch bei der Aufarbeitung in Verbindung mit AA Probleme. So kann es z. B. durch Aldehyde, die mit Sauerstoff zur entsprechenden Carbonsäure weiteroxidieren, zu einem höheren O₂-Verbrauch und zur zusätzlichen Radikalbildung kommen, was die Polymerisationsstabilität von AA herabsetzt. In Verbindung mit einem Redoxsystem sind Aldehyde auch als Radikalstarter bekannt [1]. Aus diesem Grund ist der Einfluss wichtiger, als Nebenprodukte auftretender Aldehyde und Carbonsäuren auf AA untersucht worden. Als Messgrößen wurden der O₂-Verbrauch und die Stabilität von AA herangezogen. Die Messungen zum O₂-Verbrauch wurden im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (Abb. 4-4) durchgeführt.

5.4.1 Acetaldehyd

Wie Abb. 5-53 zeigt, ist mit einer höheren Acetaldehydkonzentration ein höherer O₂-Verbrauch messbar. Vor allem bei 80 °C wird dieser Unterschied deutlich, wo ein Anstieg um 30 % festzustellen ist. Der Verlauf der O₂-Konzentrationen bei 80 °C (Abb. 5-54) zeigt mit reiner AA einen linearen Verlauf im Verweilzeitbereich von 0...6 h. Mit 2000 ppm (g g⁻¹) Acetaldehyd ist aber eine deutliche Linearitätsabweichung erkennbar und es tritt eine Beschleunigung des O₂-Verbrauchs während der Messung ein.

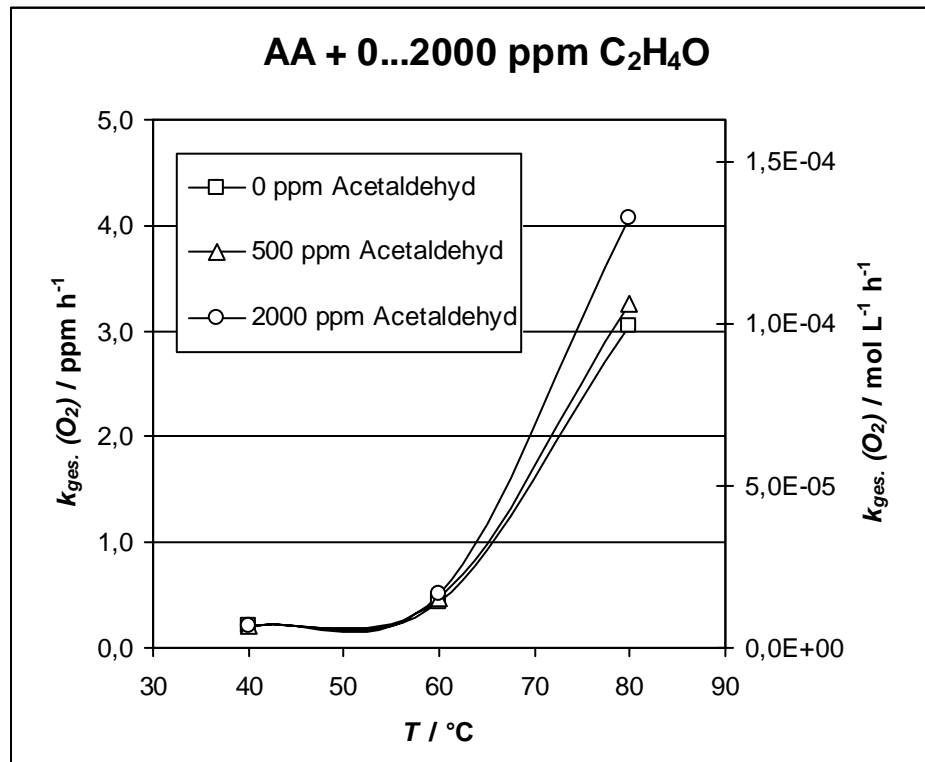


Abb. 5-53: O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Acetaldehydkonzentration.

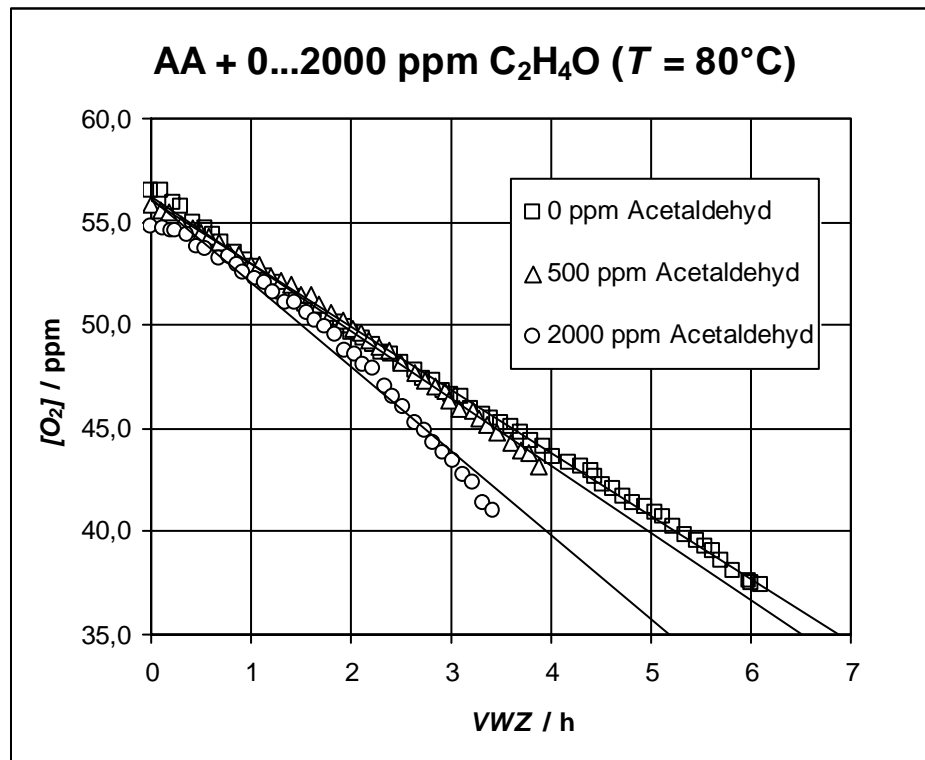


Abb. 5-54: Verlauf der O₂-Konzentration in AA + 200 ppm MeHQ mit verschiedenen Acetaldehydkonzentrationen bei 80 °C.

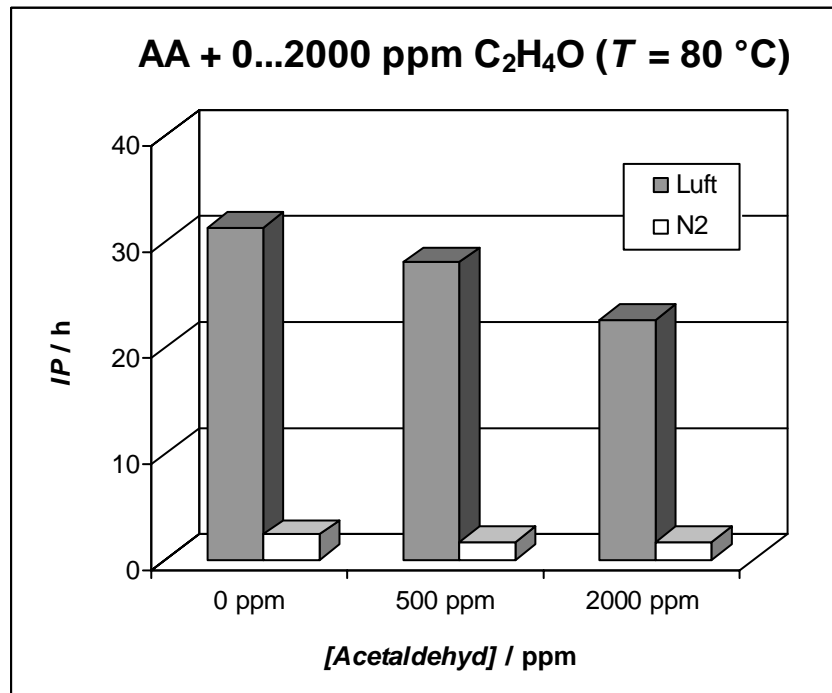


Abb. 5-55: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Acetaldehydkonzentration bei 80 °C.

Bei den Messungen zur IP von AA (Abb. 5-55) zeigt sich, dass die IP proportional mit steigender Acetaldehydkonzentration abnimmt. Dies steht im Einklang mit den höheren O₂-Verbrauchsraten durch die geringere AA-Stabilitäten hervorgerufen werden sollten.

5.4.2 Propionaldehyd

Durch Propionaldehyd ist nur eine geringe Erhöhung des O₂-Verbrauchs messbar. Wie Abb. 5-56 zeigt, wird mit 2000 ppm (g g⁻¹) des C₃-Aldehyd bei 80 °C ein um 7 % größerer O₂-Verbrauch hervorgerufen. Bei Temperaturen von 60 °C variieren die O₂-Verbrauchsraten bei Propionaldehydkonzentrationen von 0...2000 ppm zwischen 0,6 und 0,7 ppm h⁻¹. Die mit zunehmender C₃-Aldehydkonzentration abnehmende IP stimmt mit der Tendenz der O₂-Messungen überein (Abb. 5-57).

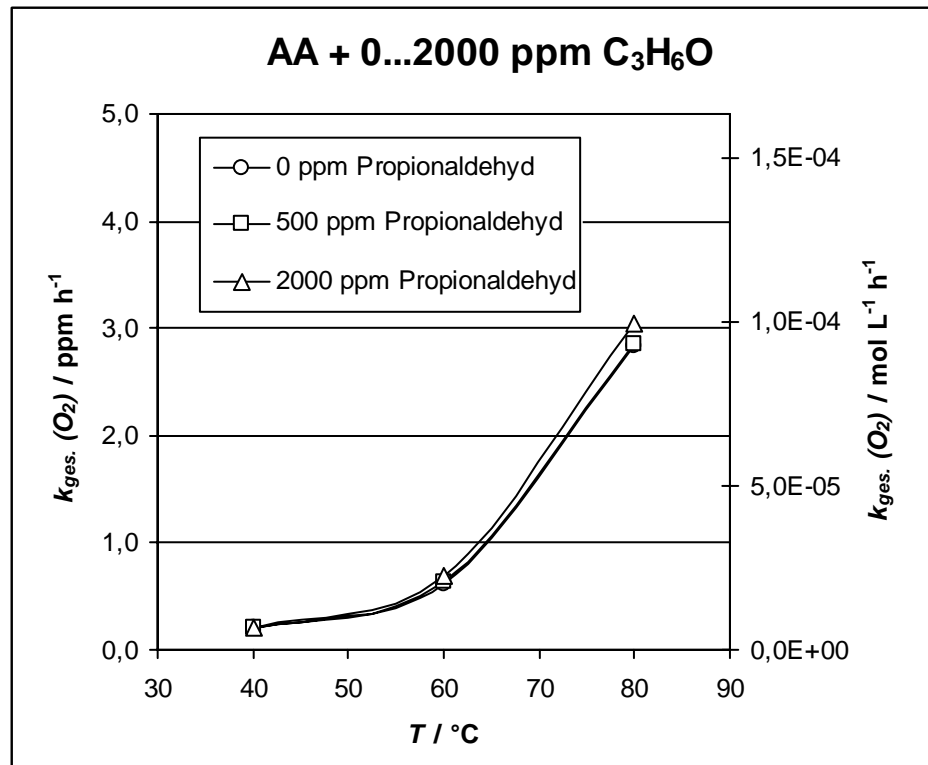


Abb. 5-56: O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Propionaldehydkonzentration.

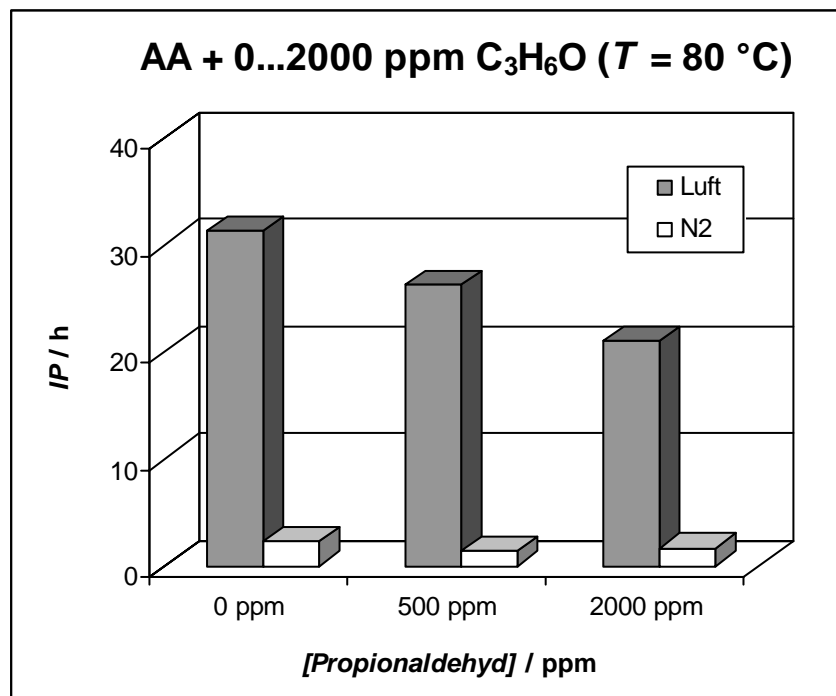


Abb. 5-57: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Propionaldehydkonzentration bei 80 °C.

5.4.3 Benzaldehyd

Benzaldehyd mit seinem aromatischen Rest bewirkt als einziges der untersuchten Aldehyde eine nicht erwartete Abnahme von $k_{ges. (O_2)}$. So sind in Gegenwart von 2000 ppm Benzaldehyd bereits bei 60 °C deutlich kleinere O_2 -Verbrauchsraten festzustellen und bei 80 °C geht der O_2 -Verbrauch um 35 % zurück (Abb. 5-58, Abb. 5-59). Jedoch zeigen die Untersuchungen zu IP (Abb. 5-60) mit größerer Benzaldehydkonzentration keine größere Inhibierungsdauer, wie es aus den $k_{ges. (O_2)}$ -Untersuchungen zu erwarten wäre. Insofern spielen bei der Polymerisationsinhibierung hier neben dem Sauerstoffverbrauch noch andere Faktoren eine Rolle.

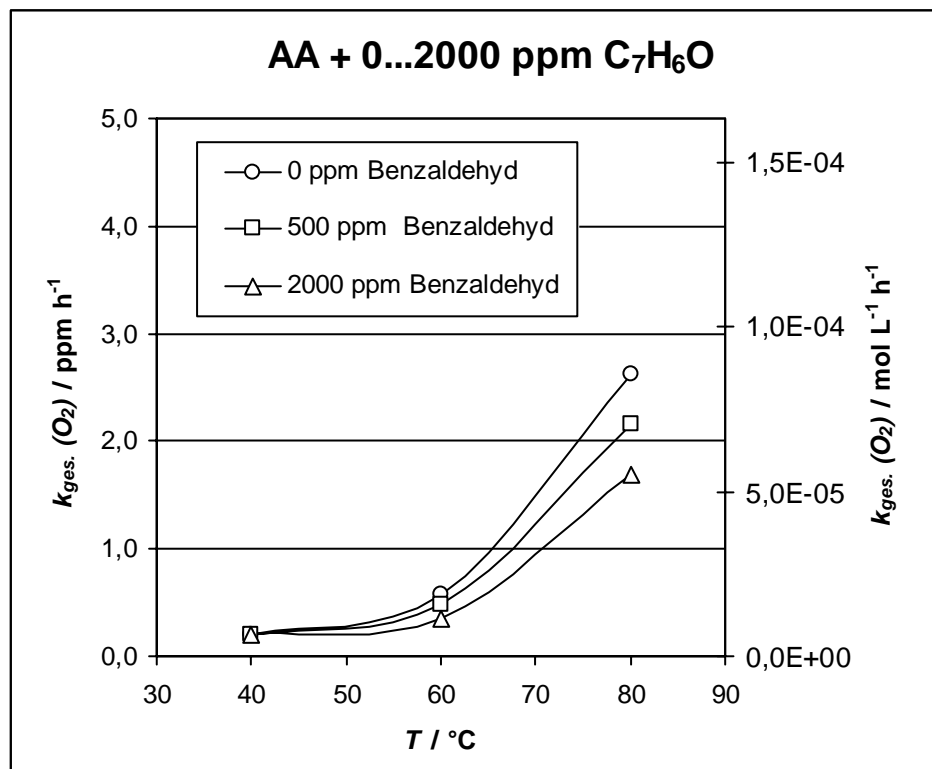


Abb. 5-58: O_2 -Verbrauchsraten von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Benzaldehydkonzentration.

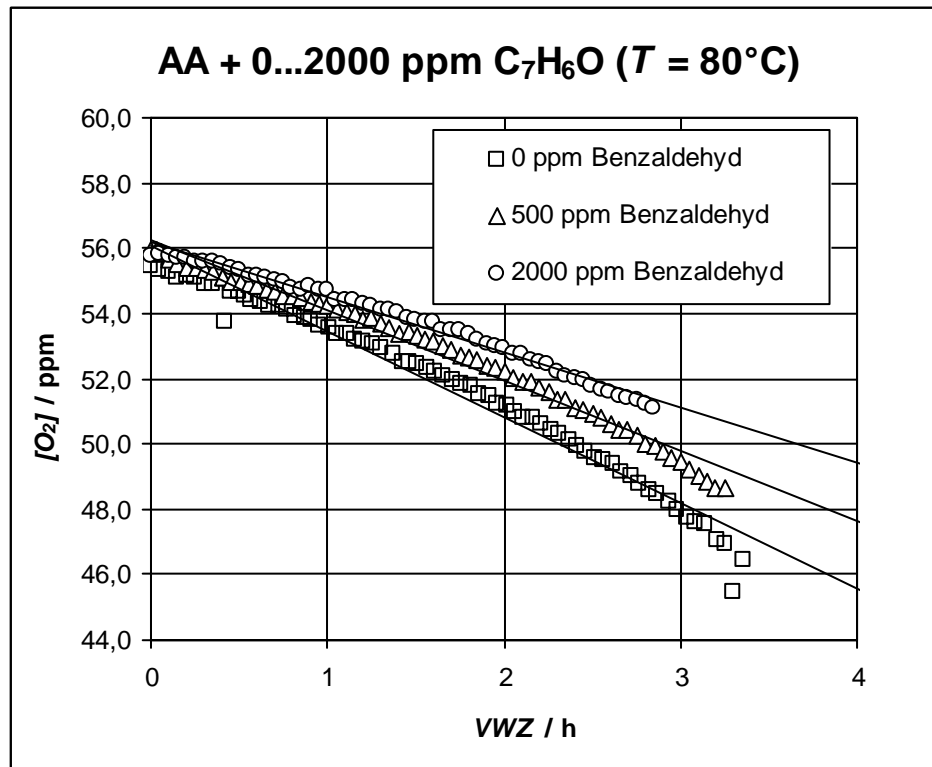


Abb. 5-59: Verlauf der O₂-Konzentration in AA + 200 ppm MeHQ mit verschiedenen Benzaldehydkonzentrationen bei 80 °C.

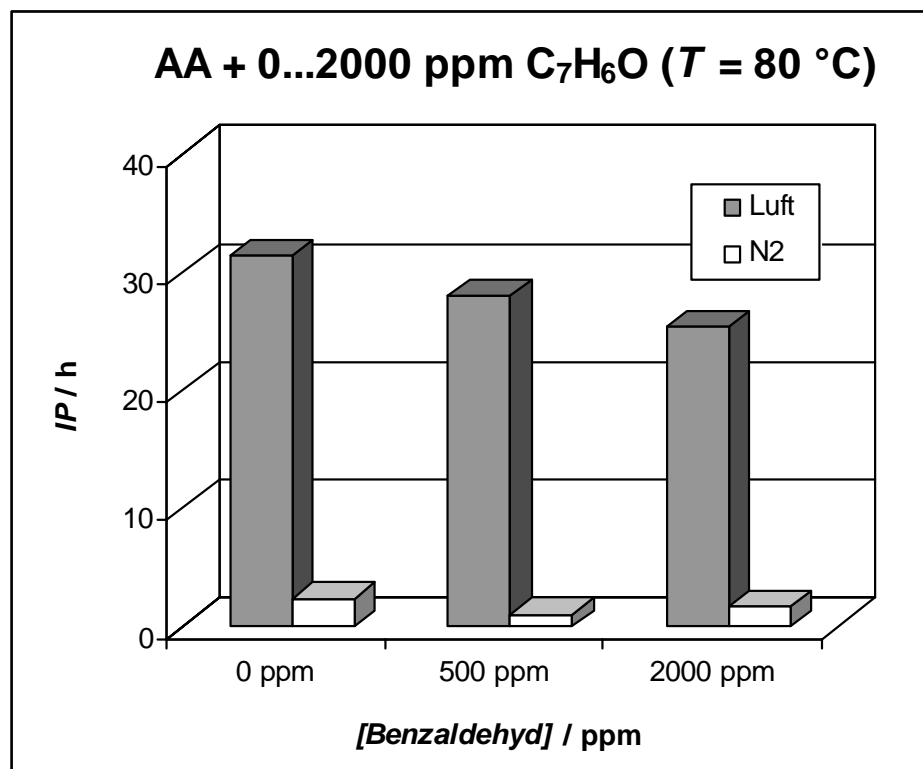


Abb. 5-60: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Benzaldehydkonzentration bei 80 °C.

5.4.4 Furfural

Wie Abb. 5-61 zeigt ist mit einer höheren Furfuralkonzentration ein höherer O_2 -Verbrauch messbar. Vor allem bei 80 °C und 2000 ppm Furfural wird dieser Unterschied deutlich. Hier ist ein Anstieg um ca. 30 % festzustellen. Damit bewirkt Furfural Veränderungen in der gleichen Größenordnung von $k_{ges.}(O_2)$ wie Acetaldehyd. Die Inhibierungsperioden der mit Furfural verunreinigten AA stimmen mit dem Verlauf von $k_{ges.}(O_2)$ überein, denn mit höheren O_2 -Verbrauch sind geringere IP verbunden.

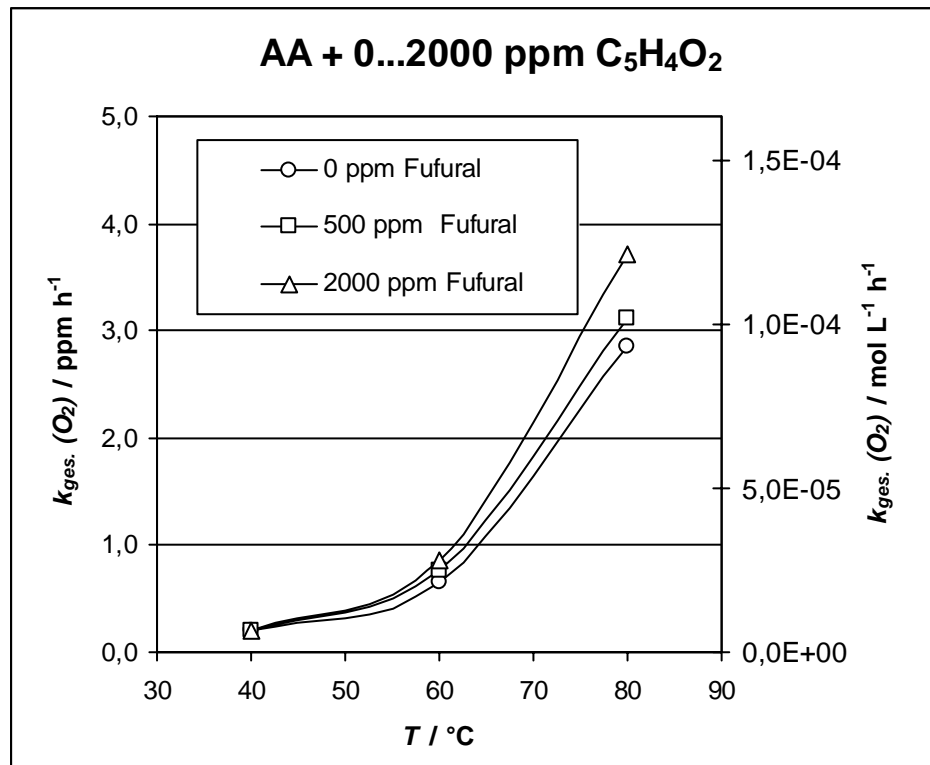


Abb. 5-61: O_2 -Verbrauchsraten von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Furfuralkonzentration.

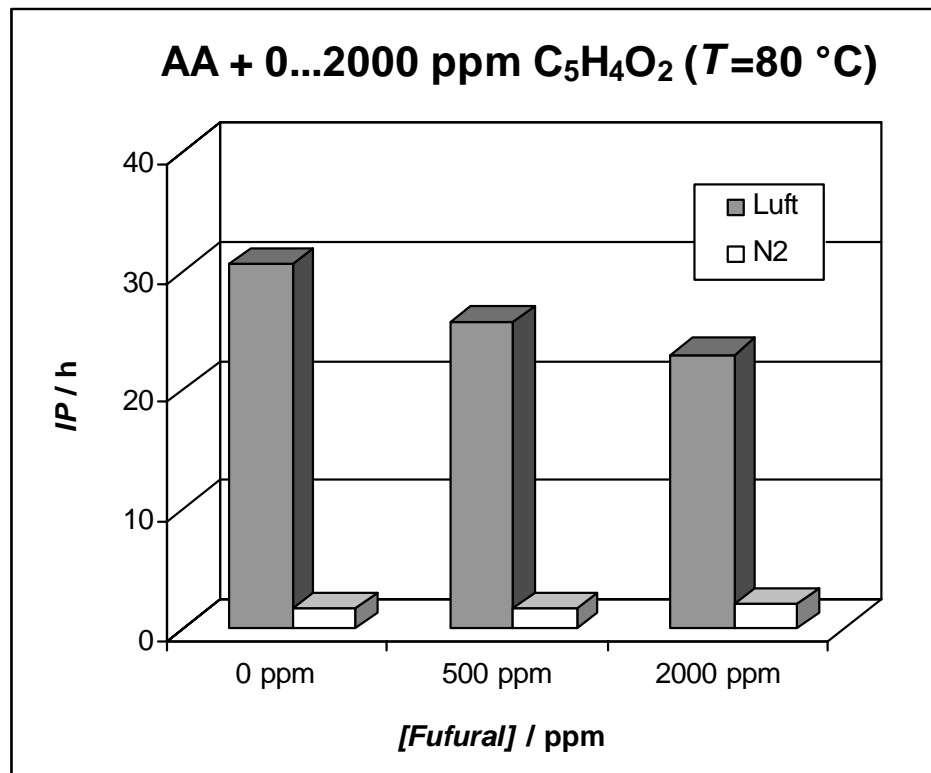
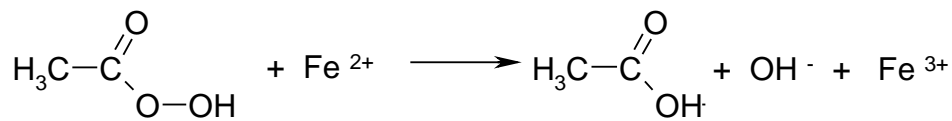
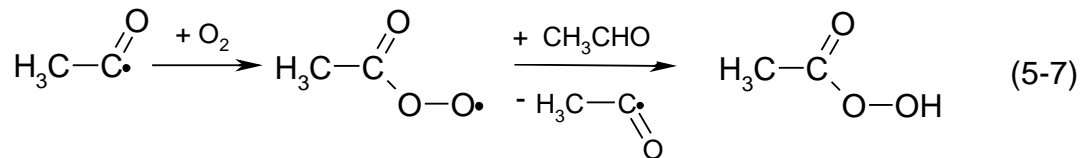
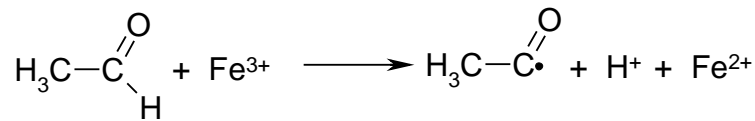


Abb. 5-62: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Furfuralkonzentration bei 80 °C.

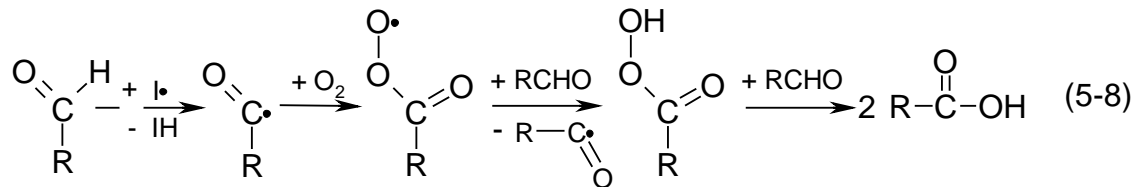
5.4.5 Modellvorstellungen zum Aldehydeinfluss

Der Einfluss der Aldehyde auf den O₂-Verbrauch und die Inhibierungsperiode bis zum Eintritt der Polymerisation scheint von mehreren Faktoren bestimmt zu werden. Als Einflussgrößen kommen die Radikalbildung, die Wirkung als Inhibitor oder Retarder und der hydrophobe Rest der Aldehyde in Frage. Folgende Faktoren sind denkbar:

- 1) Durch den Aldehydeintrag kann es in Gegenwart geringer Mengen eines Redoxsystems (meist Metallionen z. B. Fe²⁺/Fe³⁺) zur Bildung zusätzlicher Radikale kommen (5-7). Was einen schnelleren Polymerisationsbeginn und einen höheren O₂-Verbrauch hervorrufen würde.



2) Durch die Oxidation des Aldehyds zur Carbonsäure (5-8) kann es zu einem zusätzlichen O₂-Verbrauch kommen.



3) Mit zunehmenden hydrophoben Anteil der Aldehyde könnte die Assoziatstruktur in AA zerstört werden [49, 50] (Abb. 5-63). Dies könnte sich in geringeren Polymerisations- (AA/AA) und Copolymerisationsraten (AA/O₂) niederschlagen.

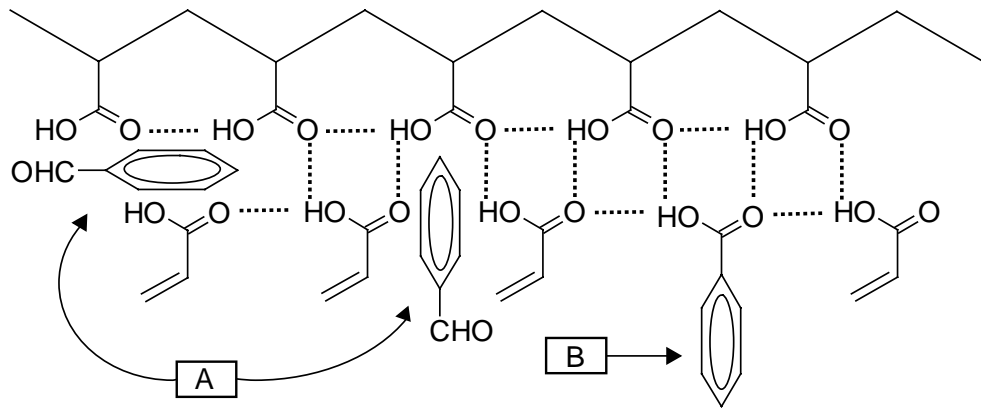
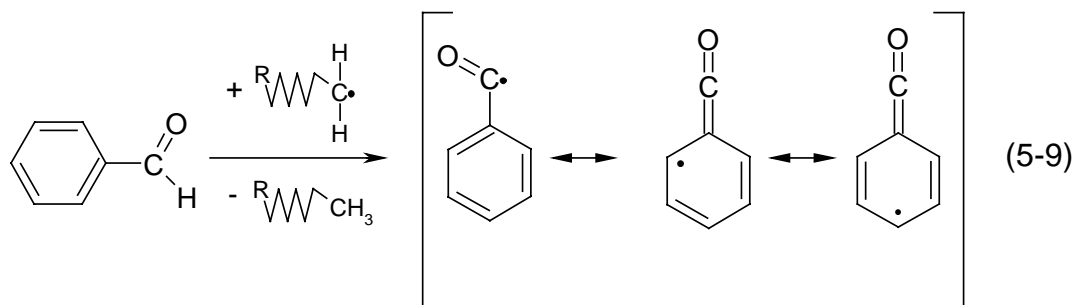


Abb. 5-63: Mögliche Beeinträchtigung der Ordnung der AA-Assoziate durch Aldehyde mit hydrophobem Rest. A) Durch den hydrophoben Rest können H-Brückenbindungen zerstört werden. B) Durch den Einbau des Aldehyds können zwei AA-Monomere voneinander getrennt werden.

- 4) Aldehyde könnten als in-situi Stabilisatoren/Retarder wirken indem sie durch H-Transfer eine Radikalkette stoppen und das gebildete Acetylradikal durch Resonanzstabilisierung zur Initiierung einer weiter Radikalkette nicht mehr zur Verfügung steht (5-9).



Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass Acetaldehyd und Furfural als Aldehyde der ersten und zweiten Gruppe zu werten sind. Hier spielen die zusätzliche Radikalbildung und die Aldehydoxidation die wichtigste Rolle. In Propionaldehyd wirkt der Ethylrest an der funktionellen Aldehydgruppe hydrophob und die Assoziatstruktur in AA wird verändert, was im Vergleich zu Acetaldehyd zu einem verringerten O₂-Verbrauch führt. Benzaldehyd ist

als Aldehyd der dritten und vierten Gruppe zu betrachten, womit auch die O₂-Verbrauchsverringering erklärt werden könnte.

5.4.6 Metallionen

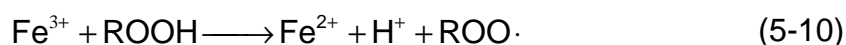
Fe³⁺, Cr³⁺ und Ni²⁺ treten zwar nicht als Reaktionsnebenprodukte bei der AA-Herstellung auf, werden aber durch Korrosion der Apparatebauteile in geringen Mengen in AA eingetragen. Deshalb sind die Ionen der drei Stahlhauptbestandteile (V2A-Stahl: 0,08 % C; 17...19 % Cr; 9...12 % Ni; 0,8 % Ti. V4A-Stahl: 0,08 % C; 16,5...18,5 % Cr; 11...14 % Ni; 2...2,5 % Mo; 0,4 % Ti) untersucht worden.

5.4.6.1 Fe³⁺-Ionen

Der Sauerstoffverbrauch wurde für AA bei Temperaturen von 40...80 °C und Fe³⁺-Konzentrationen bis maximal 5 ppm gemessen (Abb. 5-64). Bei 80 °C wurde wegen der Polymerisationsgefahr von AA der Sauerstoffverbrauch nur bei 1 ppm Fe³⁺ bestimmt. Die Inhibierungsperiode (IP) wurde unter Luft- und Stickstoffatmosphäre gemessen. Unter Stickstoff wirkt der Stabilisator MeHQ kaum, deshalb ist die IP in AA sehr viel geringer als unter Luftatmosphäre (Abb. 5-65).

Fe³⁺-Ionen wirken als einzige der untersuchten Metallionen auf AA destabilisierend. Hierbei ist mit zunehmender Fe³⁺-Konzentration eine immer kleiner werdende Inhibierungsperiode festzustellen. Umgekehrt nimmt der O₂-Verbrauch proportional mit der Fe³⁺-Konzentration zu.

Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die Copolymerisation von AA mit O₂ Peroxide gebildet werden können. Fe²⁺/Fe³⁺-Ionen können einen Peroxidzerfall bewirken und damit neue Radikale freisetzen (5-10).



Bei Temperaturen $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommt es zu einem Zerfall der thermisch instabilen Mischpolymere, wodurch neue Primärradikale entstehen [24]. Hierdurch werden Stabilisator und Sauerstoff schneller verbraucht und die Polymerisation setzt früher ein. Durch die Fe^{3+} -Ionen könnte dieser Prozess des Mischpolymerzerfalls katalysiert werden und schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzen. Die Vergrößerung der O_2 -Verbrauchsraten in AA, sowohl durch höhere Fe^{3+} -Konzentrationen als auch durch höhere Temperaturen, würde mit dieser Vermutung im Einklang stehen.

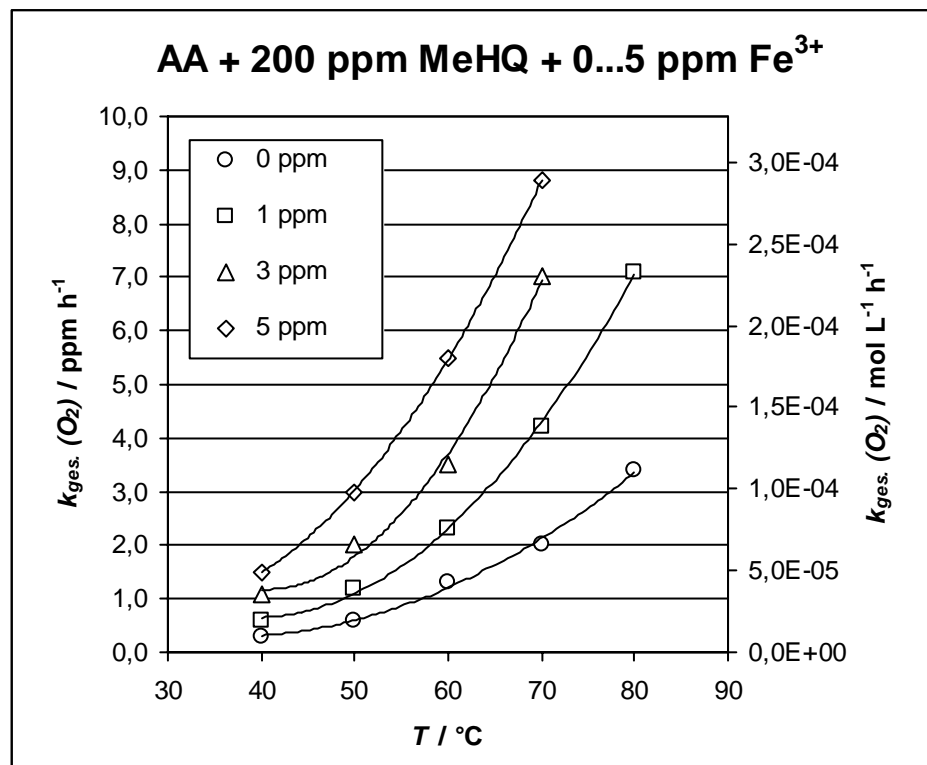


Abb. 5-64: O_2 -Verbrauchsraten von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Fe^{3+} -Konzentration.

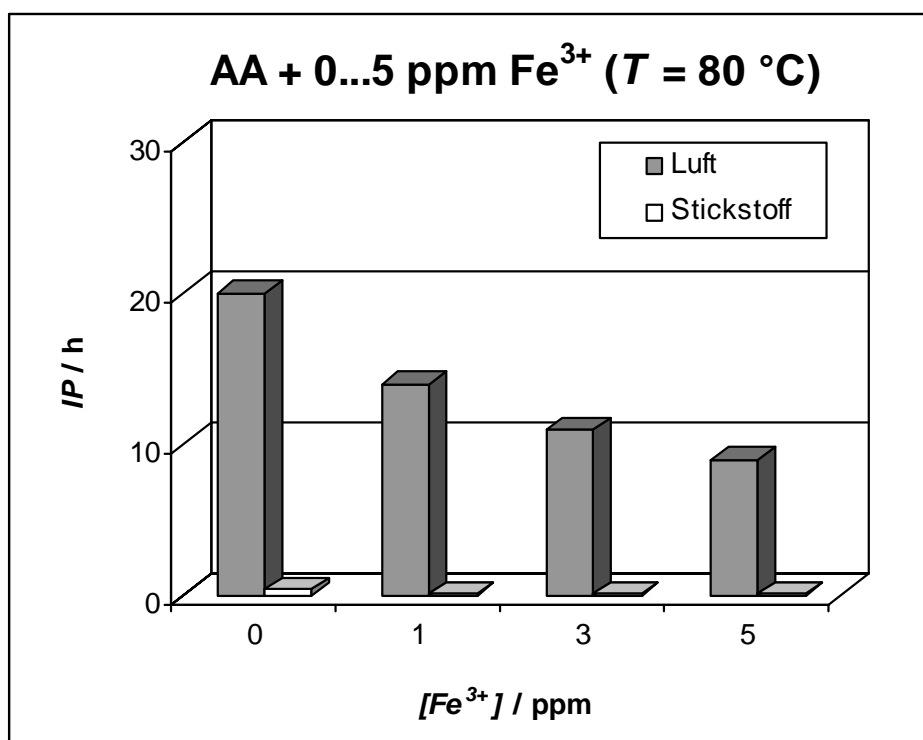
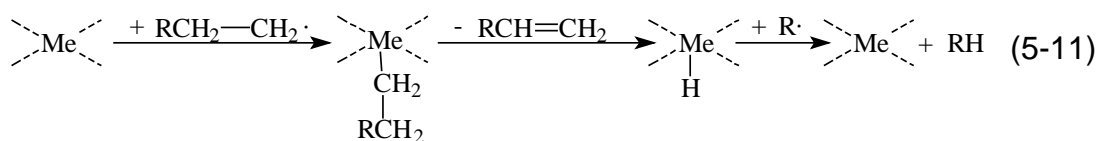


Abb. 5-65: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Fe³⁺-Konzentration bei 80 °C.

5.4.6.2 Cr³⁺-Ionen

Der Sauerstoffverbrauch wurde in AA bei Temperaturen von 40...80 °C und Cr³⁺-Konzentrationen bis maximal 10 ppm gemessen (Abb. 5-66). Die O₂-Verbrauchsrate (80 °C) nehmen mit zunehmender Cr³⁺-Konzentration ab. In AA steigt die Inhibierungsperiode proportional mit der Cr³⁺-Konzentration an (Abb. 5-67).

Genau wie Nickel wird auch Chrom in der Literatur als Polymerisationsverlangsamer beschrieben [63]. Durch eine direkte Reaktion von Polymerradikalen mit den Metallionen könnten Radikale zerstört und somit der Kettenabbruch beschleunigt werden (5-11).



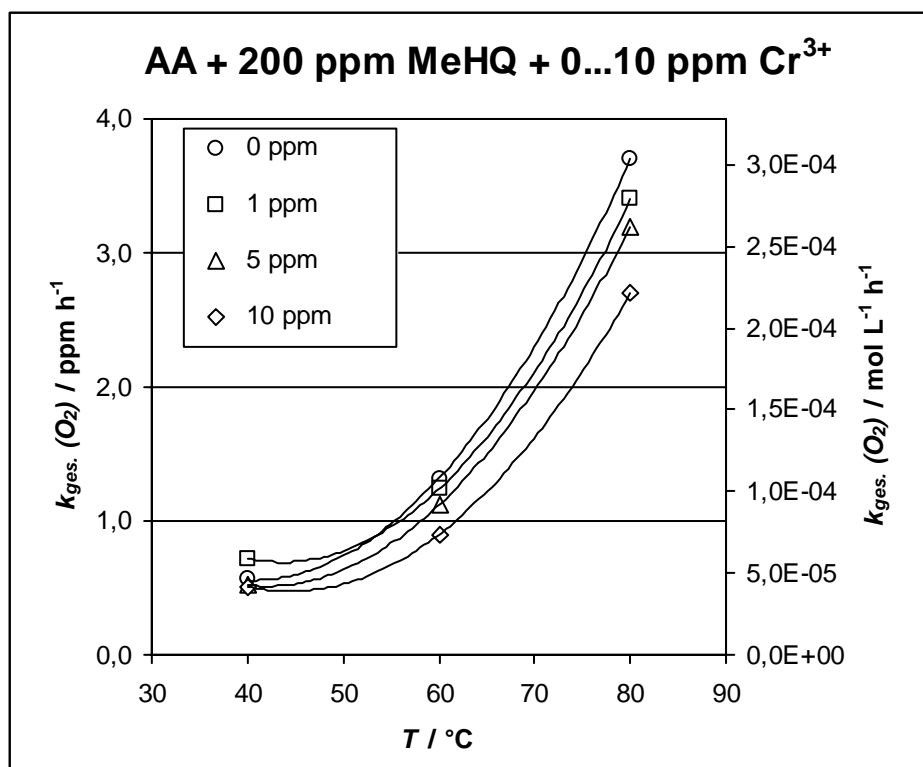


Abb. 5-66: O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Cr³⁺-Konzentration.

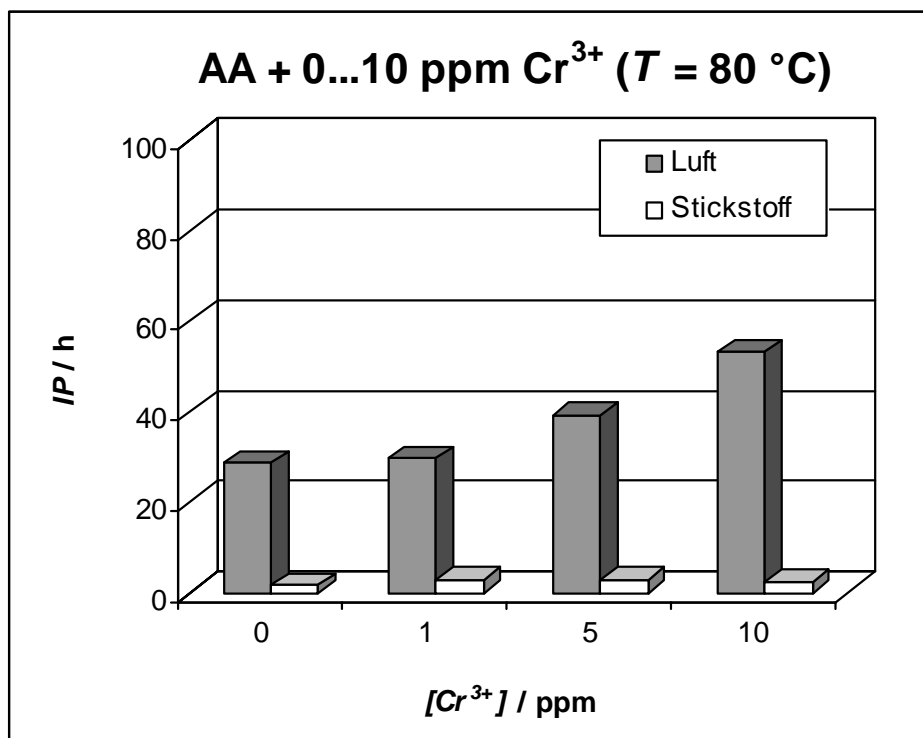


Abb. 5-67: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Cr³⁺-Konzentration bei 80 °C.

5.4.6.3 Ni^{2+} -Ionen

Der Sauerstoffverbrauch wurde in AA bei Temperaturen von 40...80 °C und Ni^{2+} -Konzentrationen bis maximal 10 ppm gemessen (Abb. 5-68). Die Sauerstoffverbrauchsraten waren im untersuchten Bereich von 1...10 ppm Ni^{2+} und 60 °C nahezu gleich (1,3...1,6 ppm $\text{O}_2 \text{ h}^{-1}$). Erst bei 80 °C wurden kleiner Verbrauchsraten mit zunehmender Ni^{2+} -Konzentration festgestellt. Bei den Untersuchungen zur IP war vor der Ausfällung der Polymere in den Ampullen eine Viskositätserhöhung feststellbar. Danach polymerisierten die Proben komplett durch (Abb. 5-69). Die Inhibierungsperiode nimmt proportional mit der Ni^{2+} -Konzentration zu.

Ni^{2+} -Ionen wirken auf AA inhibierend, denn die O_2 -Verbräuche werden kleiner und die Inhibierungszeiten größer. In der Literatur werden Ni^{2+} -Acrylsalze als Polymerisationsverlangsamer beschrieben [63]. Die geringe Abnahme des O_2 -Verbrauchs kann aber nicht der einzige Grund für die Stabilitätserhöhung mit Ni^{2+} -Ionen sein. Folglich müssen hier noch andere Effekte eine Rolle spielen, die ebenfalls Einfluss auf die Stabilisierung haben. Denkbar ist eine direkte Reaktion von Metallionen mit gebildeten Radikalen nach Gleichung (5-11).

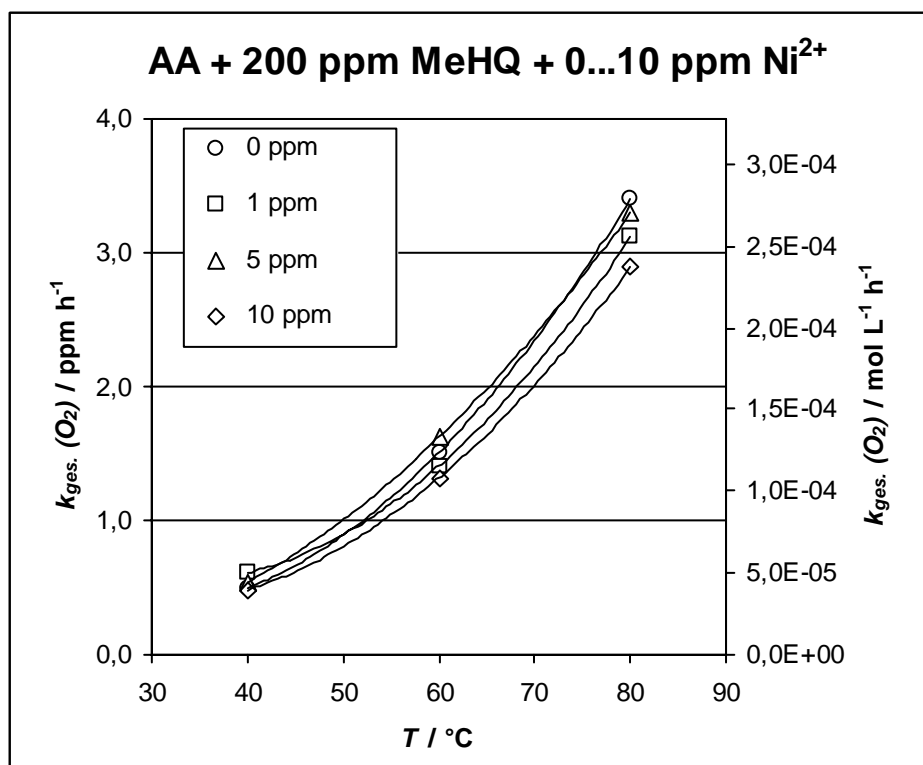


Abb. 5-68: O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Ni²⁺-Konzentration.

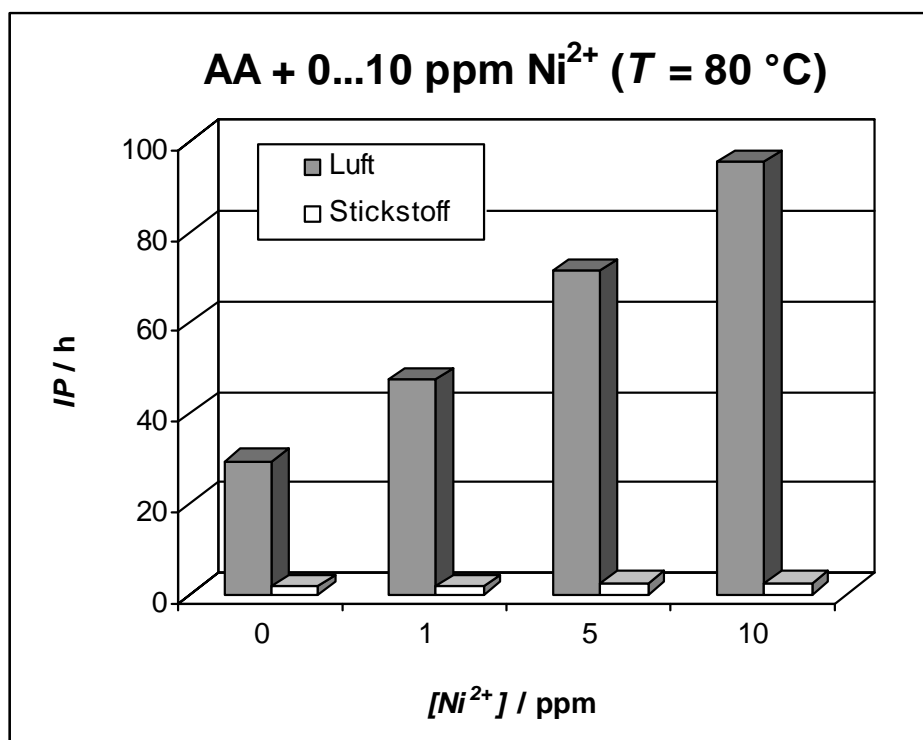


Abb. 5-69: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Ni²⁺-Konzentration bei 80 °C.

5.4.6.4 Vergleich der Einflüsse der Metallionen

Anhand der Stabilitätsuntersuchungen und Sauerstoffverbrauchsraten ist zu erkennen, dass alle Metallionen einen qualitativ und quantitativ unterschiedlichen Einfluss auf die AA-Stabilität haben. Wie ein Vergleich der Messergebnisse zeigt, wirkt Fe^{3+} auf AA destabilisierend. Cr^{3+} und Ni^{2+} wirken stabilisierend. Cr^{3+} - und Ni^{2+} -Ionen bewirken eine moderate Stabilitätserhöhung (Abb. 5-70). Die O_2 -Verbrauchsraten werden nur durch Fe^{3+} -Ionen erhöht. Alle anderen Metallionen bewirken eine Verringerung des O_2 -Verbrauchs (Abb. 5-71). Das größte Gefährdungspotential für die Polymerisation von AA während des Produktionsprozesses geht von Fe^{3+} -Ionen aus, während Cr^{3+} - und Ni^{2+} -Ionen als neutral bis positiv einzuordnen sind. Zusätzlich zu den drei Einzelionen ist ein Gemisch aus allen drei Ionen (70 % Fe^{3+} , 17,5 % Cr^{3+} , 12,5 % Ni^{2+}), was in etwa der Zusammensetzung eines V4A-Stahls entspricht, untersucht worden. Hier zeigt sich, dass der Einfluss der Fe^{3+} -Ionen dominiert.

Da die O_2 -Konzentration linear abnimmt, kann man in einem O_2 -Verweilzeit-Diagramm durch Extrapolation der Sauerstoffverbrauchsgerade das Ende der Inhibierungsperiode berechnen [60, 64]. Sobald kein O_2 mehr vorhanden ist, der als Primärinhibitor dient, beginnt die Polymerisation. Bei reiner AA mit MeHQ stimmen die berechneten Werte aus den Sauerstoffverbrauchsmessungen mit den realen Messungen der Inhibierungsperiode gut überein.

Wendet man dies jedoch auf AA mit Metallionen an, so ist festzustellen, dass die berechneten und gemessenen Inhibierungszeiten stark voneinander abweichen. Lediglich die Tendenz der Veränderung nicht aber die Absolutwerte stimmen überein. Für die Stabilität der Monomere müssen auch noch andere Effekte eine Rolle spielen (siehe Kap. 3).

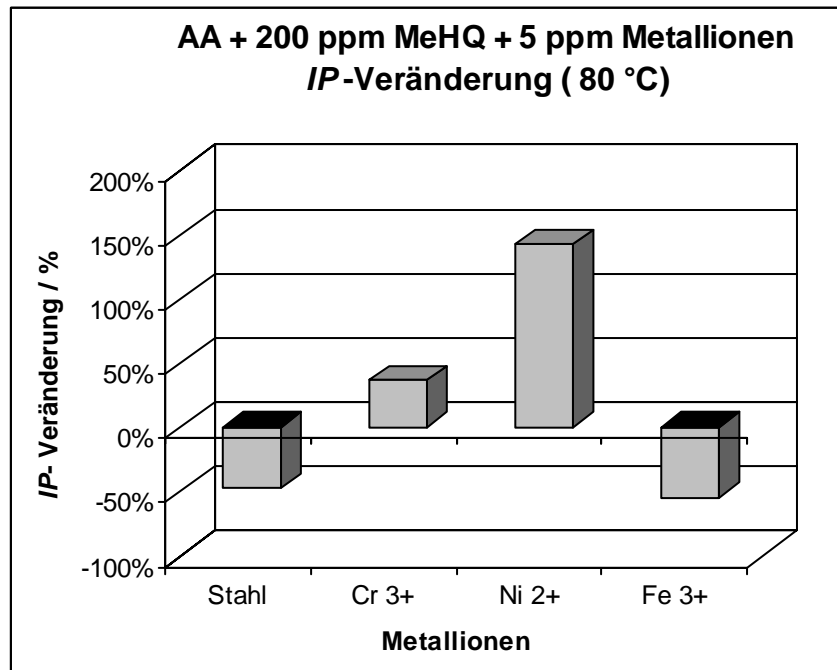


Abb. 5-70: Veränderung der Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ + 5 ppm Metallionen bei 80 °C.

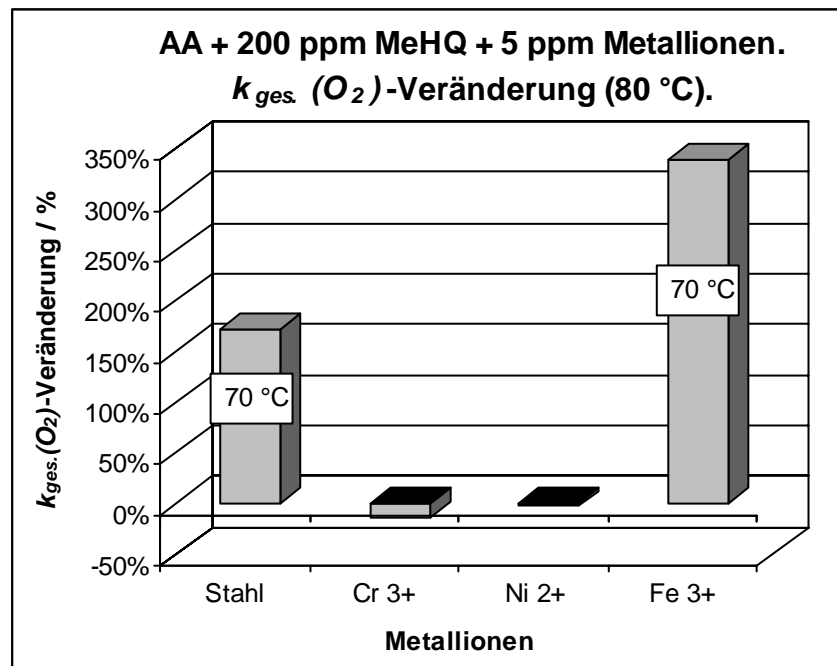


Abb. 5-71: Veränderung der O_2 -Verbrauchsraten von AA + 200 ppm MeHQ + 5 ppm Metallionen bei 80 °C.

6 Zusammenfassung

Zu den bezüglich der Produktionskapazität bedeutenden Acrylmonomeren zählen Acrylsäure (AA), Methylacrylat (MeA), Ethylacrylat (EtA), Butylacrylat (BuA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA). Die große Polymerisationsneigung dieser Monomere führt zu einer Vielzahl von Problemen. Erstens stellt die Polymerisation bei der Herstellung ein Sicherheitsrisiko da und es kann zu Produktionsausfällen der Anlage durch entstandenes Polymer kommen, zweitens verringert die Monomerqualität durch die Polymerbildung. Zur Vermeidung dieser vorzeitigen und unkontrollierten Polymerisation werden den Monomeren Stabilisatoren zugesetzt. Es kommen Phenothiazin (PTZ), Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) und O_2 zum Einsatz, die als Retarder oder Inhibitoren wirken. Die Inhibierungsperiode des Monomers ist dabei im Idealfall proportional der Stabilisatormenge, so dass bei Kenntnis der Stabilisatorverbrauchskinetik diese abgeschätzt werden kann.

In dieser Arbeit wurde daher die Verbrauchskinetik der Stabilisatoren O_2 , PTZ und MeHQ als Funktion verschiedener Parameter in den Monomeren AA, MeA, EtA, BuA und EHA untersucht. Dazu wurde eine Versuchsanlage konzipiert mit der eine Onlineverfolgung der O_2 -Konzentration möglich war. Des weiteren wurde eine HPLC-Analytik entwickelt mit der PTZ und MeHQ sowie deren Abbauprodukte im Bereich von 0...200 ppm ($g\ g^{-1}$) analysiert werden konnten. Es sollte geklärt werden ob die Stabilisatorverbrauchsraten im Bereich von 40...90 °C mit den Inhibierungsperioden der Monomere korrelieren. Weiterhin sollte mit den Verbrauchsraten eine Optimierung der Monomerstabilisierung während der Herstellung und Lagerung erreicht werden.

In Anlehnung an reale Bedingungen wurde gänzlich auf den Einsatz von zusätzlich eingebrachten Radikalstartern verzichtet, da die Polymerisation nur durch „natürliche“ Radikalbildung ausgelöst werden sollte. Weiterhin wurden die Untersuchungen nur im Zeitfenster der Inhibierungsperiode, also die Zeit bis zum Einsetzen der Polymerisation, vorgenommen. Insofern unterscheiden sich die Untersuchung erheblich in den Bedingungen von den

in der Literatur zu findenden Messungen. Diese dienen oft der systematischen Untersuchung eines Monomers, wobei sich die zur Aufklärung notwendigen Versuchsbedingungen sehr von den in der Praxis herrschenden unterscheiden. Auch werden meist die Einflussparameter während der Polymerisation und nicht vor Polymerisationsbeginn untersucht.

Bei den Messungen zeigte sich, dass bereits geringe Spuren an Nebenprodukten und Verunreinigungen die „natürliche“ Radikalbildungsrate stark verändern. Auch Monomere die nicht aus einer Charge stammten (Lagerungs- und Herstellungsunterschiede) wiesen schon Abweichungen diesbezüglich auf. Um diese Unterschiede im Verhalten der Monomere bestimmten Nebenprodukten oder Stabilisatoren mit ihren Abbauprodukten zuordnen zu können, müssen alle möglichen Einflussparameter einzeln und in Kombination untersucht werden. Dazu wurde die Verbrauchskinetik von MeHQ, PTZ, und O_2 bestimmt. Zusätzlich wurde das Zusammenspiel von PTZ/ O_2 und MeHQ/ O_2 sowie der Einfluss verschiedener Nebenprodukte und Verunreinigungen auf das Stabilisatorsystem MeHQ/ O_2 untersucht. Weiterhin wurde auch die Veränderung der AA (Diacrylsäure-Bildung) während der Inhibierungsperiode in Anwesenheit von PTZ und MeHQ erforscht. Zur Vorhersage der Monomerstabilität anderer Acrylmonomere wurde untersucht in welchem Rahmen eine Übertragbarkeit der Messungen mit AA auf die AA-Ester möglich ist. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln zusammengefasst:

6.1 Stabilisatorverbrauch während der Inhibierungsperiode

6.2 PTZ- und O₂-Verbrauch

In PTZ stabilisierter AA ist ein linearer PTZ-Verbrauch festzustellen. Dabei war unter Luftatmosphäre ein steiler Anstieg der PTZ-Verbrauchsrate mit der Temperatur festzustellen, der unter N₂-Atmosphäre nur sehr gering war. Referenzuntersuchungen in Essigsäure zeigten ein vergleichbares Verhalten. Mit den gemessenen PTZ-Verbrauchsraten ist eine Vorhersage des Polymerisationsbeginns von AA bei höheren Temperaturen (80...100°C) gut möglich. Bei niedrigeren Temperaturen (50...70°C) versagt diese Methode. Hier scheinen noch andere Effekte wie z. B. die DiAA-Bildung die AA-Stabilität zu beeinflussen.

Da PTZ nicht auf die Anwesenheit von O₂ als Primärinhibitor angewiesen ist und sowohl direkt mit Primärradikalen als auch mit Peroxyradikalen reagiert, kann PTZ durch Reaktion mit gebildeten Radikalen, durch Oxidation mit gelöstem O₂ und durch thermischen Zerfall verbraucht werden. Durch die Messungen unter verschiedenen Atmosphären und mit HAc als Referenz zeigte sich, dass unter Luftatmosphäre mit zunehmender Temperatur ein immer größerer PTZ-Anteil durch Oxidation verbraucht wird (16 % bei 50 °C; 59 % bei 100 °C) und der Anteil des PTZ-Verbrauchs durch Radikalreaktionen immer weiter absinkt (82 % bei 50 °C; 29 % bei 100 °C). Um also bei höheren Temperaturen eine gleiche Polymerisationsinhibierung zu gewährleisten, muss die PTZ-Konzentration erhöht werden.

Die Radikalbildungsrate in PTZ stabilisierter AA steigt unter Luftatmosphäre mit zunehmender Temperatur exponentiell an. Dies ist auf die Bildung und den späteren Zerfall von Peroxyden bzw. kurzkettigen Mischpolymeren aus O₂ und Monomer zurückzuführen, da die Radikalbildungsraten unter N₂-Atmosphäre nahezu konstant sind. Folglich reagieren noch genügend Primärradikale zuerst mit Sauerstoff bevor sie von PTZ abgefangen werden.

Für den O_2 - und PTZ-Verbrauch durch Radikalreaktionen ergaben sich O_2 /PTZ-Verhältnisse von 2...4, wobei bei 90 °C der Maximalwert zu finden war. Bei höheren Temperaturen nimmt die Fähigkeit von PTZ direkt mit Primärradikalen zu reagieren ab und die Peroxid- und Mischpolymerbildung tritt verstärkt auf.

6.3 MeHQ- und O_2 -Verbrauch

In AA wirken O_2 und MeHQ als Stabilisatorsystem, wobei O_2 der Primärinhibitor und MeHQ dann mit den gebildeten Peroxyradikalen reagiert. In AA nehmen dabei die O_2 - und MeHQ-Konzentration linear mit der Zeit ab. Lediglich bei 80°C weicht der MeHQ-Verbrauch von der Linearität ab. Untersuchungen in HAc als Referenzmedium zeigen, dass fast das gesamte MeHQ durch Radikalreaktionen verbraucht (98 % bei 80 °C, 99 % bei 90 °C) und nur der kleinste Teil oxidativ oder thermisch zersetzt wird (2 % bei 80 °C, 1 bei 90 °C). Nach der Theorie sollte ein O_2 /MeHQ-Verbrauchsverhältnis von 2:1 gefunden werden, da MeHQ in der Lage ist mit zwei Peroxyradikalen zu reagieren. Jedoch betrug das Verhältnis der Verbrauchsraten bei 80 °C und 90 °C etwa 6:1. Hieran ist zu erkennen, dass der Stabilisator nicht direkt mit den gebildeten Peroxyradikalen reagiert. Vielmehr wird durch die Reaktion des Peroxyradikals mit weiteren AA- und O_2 -Molekülen ein Mischpolymer gebildet, was im Mittel aus drei Sauerstoff und drei Monomereinheiten besteht. Erst nach diesem geringen Kettenwachstum findet der Kettenabbruch durch MeHQ statt. Folglich bilden sich während der Inhibierung neue Radikalquellen (Mischpolymere), die im Verlauf wieder zerfallen und einen höheren MeHQ-Verbrauch bewirken.

Eine Berechnung der Inhibierungsperiode von AA anhand des MeHQ-Verbrauchs ist bei 80 °C und 90 °C möglich. Bei niedrigeren Temperaturen (40...60°C) ist der O_2 -Verbrauch zur Vorausberechnung geeigneter, da dieser auch als Primärinhibitor wirkt.

6.4 Diacrylsäure-Bildung während der Inhibierungsperiode

Die Diacrylsäure-Bildung in Acrylsäure ist eine Reaktion, die nicht durch die zugesetzten Stabilisatoren inhibiert werden kann. Da Diacrylsäure (DiAA) in der Literatur (Kap. 3.10.3) als in-situ Stabilisator beschrieben wird, hat eine größere DiAA-Bildung Einfluss auf die Inhibierungsperiode. Dies ist besonders bei Temperaturen von 40..70 °C festzustellen, wo sich genügend DiAA vor dem Polymerisationsbeginn bildet. Die DiAA-Bildung verläuft nach einer Kinetik 2. Ordnung. Neben DiAA bilden sich auch Tri-AA und höhere Oligomere. In Acrylsäure mit 200 ppm (g g^{-1}) PTZ ergaben die Messungen eine Geschwindigkeitskonstante (k_{DiAA}) von $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 80 °C. In AA mit einem Wasseranteil von 0,06 % (g g^{-1}) beträgt die Aktivierungsenergie für diese Reaktion 88 kJ mol^{-1} . Mit den gemessenen Daten die DiAA-Bildung in AA als Funktion der Temperatur abgeschätzt werden, was besonders bei der Aufarbeitung und Lagerung von AA für die Produktqualität wichtig ist.

Bei höheren AA-Umsätzen (längere Verweilzeiten) bildet sich auch Triacrylsäure, was mit in den AA-Verbrauch einbezogen werden muss. Bei der numerische Lösung des Differentialgleichungssystems zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten von Di- und Tri-AA-Bildung in etwa gleich groß sind und bei ca. $3 \cdot 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen.

6.5 O₂-Verbrauch in den Acrylsäureestern MeA, EtA, BuA und EHA

Eine Übertragung der Ergebnisse von Acrylsäure auf die verschiedenen Acrylsäureester ist nur bedingt möglich. Es ist eine lineare Beziehung zwischen der Monomerkonzentration (mol L^{-1}) der einzelnen reinen Acrylmonomer und der Inhibierungsperiode festzustellen, so dass für ein beliebiges Acrylmonomer mit dessen Monomerkonzentration die Zeit bis zum Polymerisationsbeginn berechenbar ist.

Die O₂-Konzentration nimmt in allen AA-Estern mit der Verweilzeit im Reaktor linear ab. Aber die Größenordnung der O₂-Verbrauchsrate der

AA-Ester im Vergleich zur AA unterscheiden sich um den Faktor 10 bei 50 °C und steigt auf den Faktor 20 bei 80 °C. In Acrylsäure wird also wesentlich mehr Sauerstoff verbraucht als in allen AA-Estern. Die Radikalbildungsrate in den AA-Estern ist entsprechend um diese Faktoren geringer. Der Grund hierfür könnte in einer gehemmten Mischpolymerbildung aus Sauerstoff und dem Acrylsäureester liegen. Denn ohne die Bildung dieser Peroxidmischpolymere entstehen keine zusätzlichen Radiklabildungsquellen im Monomer, die wiederum durch ihren Zerfall die weitere Peroxidmischpolymerbildung autokatalysieren. Deshalb ist eine Übertragung der O₂-Verbrauchsraten von AA auf die AA-Ester nicht möglich.

AA und die Gruppe der AA-Ester sind in Bezug auf den O₂-Verbrauch als zwei voneinander unabhängige Systeme anzusehen. Innerhalb der Gruppe der AA-Ester besteht aber eine lineare Beziehung zwischen der Monomerkonzentration und dem O₂-Verbrauch, mit dem die Sauerstoffverbrauchsrate eines beliebigen AA-Esters anhand der Monomerkonzentration abschätzbar ist. Die O₂-Verbrauchsraten nehmen mit zunehmender Größe des Alkylrestes also mit der Verringerung der Monomerkonzentration ab. Daraus ergibt sich folgende Reihenfolge der AA-Ester für die O₂-Verbrauchsraten: MeA > EtA > BuA > EHA. Die nach Arrhenius berechneten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 53...69 kJ mol⁻¹, wobei in EHA der größte Wert messbar ist.

Eine Berechnung der Inhibierungsperiode durch Extrapolation des O₂-Verbrauchs schlägt bei den AA-Ester im Gegensatz zur AA bei niedrigeren Temperaturen (60 °C) fehl. Nur bei höheren Temperaturen (80 °C) liefert diese Methode befriedigende Ergebnisse.

6.6 Aldehyd- und Metallionenverunreinigung

Mit den Untersuchungen des Einflusses verschiedener Nebenprodukte und Verunreinigungen auf den O₂-Verbrauch und die Stabilität in Acrylsäure ist das Ziel einer Gefährdungsanalyse durch Polymerbildung möglich. Jedoch müssen noch weitere Nebenprodukte und vor allem deren Kombinationen untereinander untersucht werden, um ein umfassenderes Analysesystem zu entwickeln. Durch eine Verringerung der für die Stabilität gefährlichsten Nebenprodukte und Verunreinigungen wären eine verbesserte Inhibierung und damit längere störungsfreie Betriebszeiten möglich.

6.6.1 Einfluss der Aldehyde (Acetaldehyd, Propionaldehyd, Fufural, Benzaldehyd) auf die Acrylsäurestabilität

Die untersuchten Aldehyde zeigen im Bereich größerer Aldehydkonzentrationen bis 2000 ppm (g g⁻¹) besonders bei höheren Temperaturen (80 °C) einen nicht unerheblichen Einfluss auf die O₂-Verbrauchsrate. Die O₂-Konzentration nimmt auch durch den Zusatz der Aldehyde linear ab. Jedoch kommt es meist am Ende der Messungen zu einer Beschleunigung des O₂-Verbrauchs und zu geringen Abweichungen von der Linearität. Insgesamt können die untersuchten Aldehyde in drei Gruppen unterteilt werden.

Die erste Gruppe besteht aus Acetaldehyd und Fufural, die beide den O₂-Verbrauch in AA erhöhen und die Stabilität von AA herabsetzen. Hierbei erhöht Acetaldehyd (2000 ppm) den O₂-Verbrauch bei 80°C um +34 % und Fufural (2000 ppm) um +30 %.

Zur zweiten Gruppe zählt Propionaldehyd, das fast gar keinen Einfluss auf die O₂-Verbrauchsrate hat (+2 % bei 80°C und 2000 ppm). Lediglich die Inhibierungsperiode von AA wird durch den Propionaldehydzusatz verringert.

Zur dritten Gruppe ist Benzaldehyd zu rechnen, das als einzige der untersuchten Substanz den O₂-Verbrauch in AA erniedrigt (-35 % bei 80 °C und 2000 ppm). Die Stabilität der AA nimmt jedoch bei Benzaldehydzugabe ab und nicht wie anhand der O₂-Verbrauchsraten zu vermuten wäre zu. Ausgehend von diesen Untersuchungen ergibt sich folgende Reihenfolge mit zunehmenden Gefährdungspotenzial der vier Aldehyde:

Acetaldehyd > Fufural > Propionaldehyd > Benzaldehyd

6.6.2 Einfluss der Metallionen (Fe³⁺, Cr³⁺ und Ni²⁺) auf die Acrylsäurestabilität

Die untersuchten Metallionen zeigen schon im Bereich kleiner Konzentrationen im Bereich von 0...10 ppm (g g⁻¹) bei höheren Temperaturen (80 °C) einen erheblichen Einfluss auf die O₂-Verbrauchsraten in AA. Die O₂-Konzentration nimmt aber durch die Zugabe der Metallionen weiter linear ab. Insgesamt können die untersuchten Metallionen in zwei Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe besteht aus Fe-Ionen, die den O₂-Verbrauch in AA erhöhen und die Stabilität von AA herabsetzen. Hierbei bewirken bereits 5 ppm Fe³⁺-Ionen (70 °C) eine Erhöhung des O₂-Verbrauchs um mehr als 300 %. Dies ist mit der katalytischen Wirkung von Eisenionen auf die Zersetzung von Peroxiden und der damit verbunden höheren Radikalbildungsrate zu erklären. Zur zweiten Gruppe zählen Ni²⁺- und Cr³⁺-Ionen, die einen im Vergleich zu Eisenionen geringeren Einfluss auf die O₂-Verbrauchsrate haben, sie bewirken beide eine längere Inhibierungsperiode, die mit einer Erniedrigung der O₂-Verbrauchsraten einhergeht. So ist mit 5 ppm Ni²⁺ (80 °C) eine Verringerung des Sauerstoffverbrauchs von lediglich -3 % messbar. Mit 5 ppm Cr³⁺ ist unter gleichen Bedingungen eine Verringerungen von -14 % im Vergleich zur reinen AA festzustellen. Messungen mit einer Kombination aus diesen drei Ionen (70 % Fe³⁺, 17,5 % Cr³⁺, 12,5 % Ni²⁺), was etwa der Zusammensetzung von V4A-Stahl entspricht, zeigen den dominierenden Einfluss der Fe³⁺-Ionen. Insgesamt sind zwar geringere O₂-Verbrauchsraten

als mit reinem Fe^{3+} -Ionen festzustellen, aber dennoch überwiegen die für die Polymerisationsinhibierung negativen Einflüsse der Fe^{3+} -Ionen. Im Vergleich zu den Aldehyden ist bei den Metallionen noch darauf hinzuweisen, dass mit geringen Mengen von 0...10 ppm große Effekte zu erzielen sind. Die gleiche Wirkung ist bei den untersuchten Aldehyden im Gegensatz dazu erst mit 200-fach größeren Konzentrationen (2000 ppm) zu erreichen. Ausgehend von diesen Untersuchungen ist es möglich eine Reihenfolge mit zunehmendem Gefährdungspotential für die AA-Stabilisierung aufzustellen:



7 Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit, die Stabilisierungsverbesserung und die Voraussage des Polymerisationsbeginns anhand des Stabilisatorverbrauchs (PTZ, MeHQ, O₂), wurde für **Acrylsäure** unter den Aufarbeitungsbedingungen erreicht. Hierbei wurden parallel zum O₂-Verbrauch der PTZ/MeHQ-Verbrauch in die Betrachtungen mit einbezogen. Mit den ermittelten Verbrauchsraten kann eine optimale PTZ/MeHQ-Konzentration von AA eingestellt und vorausberechnet werden. Damit ist die Möglichkeit gegeben, das Ziel einer Betriebszeitverlängerung der Anlage zu erreichen. Weiterhin ist nun eine Berechnung der AA-Veränderung durch die DiAA-Bildung unter Betriebsbedingungen mit PTZ/MeHQ-Stabilisierung möglich. Auf diese Weise ist eine Ausbeute- und Qualitätsoptimierung möglich.

Die Ausweitung der für AA gültigen Aussagen auf die **AA-Ester** konnte nur zum Teil oder in abgewandelter Form bestätigt werden. Insgesamt weisen die AA-Ester im Vergleich zur Doppelbindungskonzentration wesentlich geringere O₂-Verbrauchsraten als AA auf. Auch die Polymerisationseigenschaften (Löslichkeit des Polymers im Monomer) sind verschieden. Deshalb sind die AA-Ester für sich als eigenständiges System zu betrachten. Vergleiche innerhalb der AA-Ester sind aber gut möglich. So ist es mit den gemachten Untersuchungen möglich, O₂-Verbrauch und IP eines neuen AA-Esters anhand der Doppelbindungskonz. abzuschätzen.

Probleme und **weiterer Forschungsbedarf** sind hauptsächlich bei dem Einfluss der Verunreinigungen und Nebenprodukte zu sehen. Wie die durchgeführten Versuche mit den Metallionen und Aldehyden gezeigt haben, wird die Stabilität und der O₂-Verbrauch der Monomere besonders bei höheren Temperaturen entscheidend beeinflusst. Dies impliziert, dass das Hauptaugenmerk der weiteren Forschung nicht nur auf den Lagerstabilisator MeHQ und dessen „Wechselwirkungen“ mit den Verunreinigungen gesetzt werden sollte, vielmehr ist auch das Zusammenspiel des Prozessstabilisators **PTZ mit den Verunreinigungen** von großem Interesse, denn gerade bei der

Aufarbeitung liegen die Monomere bei hohen Temperaturen noch nicht in hoch reiner Form vor. Weiterhin sind die entstehenden Abbauprodukte von PTZ in AA von Interesse. Diese müssten qualitativ und quantitativ analysiert werden, um dann die Wirkung dieser Abbauprodukte auf die Stabilität von AA und AA-Ester zu untersuchen. Neben diesen durch den PTZ-Abbau auftretenden Verunreinigungen sollten auch noch im Produktionsprozess auftretende Carbonsäuren (Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid,...) untersucht werden. Da die Umgebungsatmosphäre einen sehr großen Einfluss auf die AA-Stabilisierung hat, sollten auch **Untersuchungen bei O₂-Konzentration im Bereich zwischen 0 % und 21 %** durchgeführt werden. Dies ist gerade im Hinblick darauf interessant, dass bei höheren Temperaturen die Oxidation von PTZ mit Atmosphärensauerstoff in den Vordergrund tritt.

Weiterhin müssen **Verbesserungen bei der Versuchsdurchführung** vorgenommen werden. Dazu gehört die Entwicklung eines **Begasungssystems zur Einstellung beliebiger O₂-Konzentrationen**. Weiterhin sind zusätzliche analytische Untersuchungen zu nennen, um die in dieser Arbeit gefundenen PTZ- und MeHQ-Abbauprodukte näher zu spezifizieren. Dazu wäre der Ausbau der entwickelten HPLC-Analytik zu einer **HPLC/MS- oder GC/MS-Analytik** notwendig. Noch wichtiger wäre ein Ausbau der Anlage zur Bestimmung des O₂-Verbrauchs. Die ursprüngliche Anlage zur elektrochemischen O₂-Bestimmung aus kontinuierlich betriebenen Rührkessel und Probenahmesystem bedingt sehr lange Versuchszeiten (5...10 Tage) und hohe Monomerverbrauchsmengen (10...20 Liter). Weiterhin waren bei drei parallel betriebenen Rührkessel nur drei Messwerte der O₂-Konzentration als Funktion der Verweilzeit möglich. Deshalb wurde das System mit diskontinuierlich betriebenen Rührkesseln und einem O₂-Sensor direkt in den Reaktoren probeweise getestet. Hier ergaben sich mit dem Prototyp des O₂-Sensors in AA noch einige Anwendungsprobleme und in den Reaktoren müsste man die Polymerisationsproblematik bei der N₂-Kalibrierung in den Griff bekommen. Aber die Investition in die Anlage zur **O₂-Bestimmung mittels**

Fluoreszenzsensor sollte sich auszahlen, denn die O₂-Messung besticht durch mehrere entscheidende Vorteile:

- 1) Messung der O₂-Konzentration im ganzen VWZ-Bereich im disk. betriebenen Rührkessel (Online Messung).
- 2) Genauere Messungen, da Probenahmesystem entfällt.
- 3) Verkürzung der Versuchszeiten auf max. 24 h
- 4) Einfachere und bessere Auswertungssoftware
- 5) Verbrauch geringerer Monomermengen

Die Messungen der O₂-, PTZ- und MeHQ-Verbrauchskinetik waren in anbetracht der Empfindlichkeit der Reaktion zufriedenstellend reproduzierbar. Dennoch ist eine reine **Vorausberechnung der Monomerstabilität** für beliebige AA und AA-Ester durch Extrapolationsdaten gewagt. Sicherer wäre hier eine Kombination aus Extrapolationsberechnungen und Onlinemessungen unter Prozessbedingungen. Die Verunreinigungen für beliebige AA und AA-Ester, die die Monomerstabilität entscheidend beeinflussen, sind nämlich stark vom Herstellungsprozess und deshalb auch vom Hersteller abhängig. Aber auch bei der Verwendung von AA eines einzigen Herstellers (BASF AG) ohne vorherige Aufarbeitung kam es in einigen Fällen zu stark von den üblichen Werten abweichenden Stabilitäten und MeHQ/O₂-Verbrauchsraten. Der MeHQ-Verbrauch variierte bei einer Messung bei 80 °C zwischen 3 und 37 µmol L⁻¹ h⁻¹. Der niedrige MeHQ-Verbrauch könnte dabei auf Diacrylsäure (in-situ Stabilisator), der hohe MeHQ-Verbrauch auf Metall- oder höhere Peroxidverunreinigungen zurückzuführen sein. Solange deshalb der Einfluss aller möglichen Verunreinigungen sowie deren Zusammenspiel nicht restlos aufgeklärt ist, kann die Monomerstabilität auch bei Kenntnis der vorliegenden Verunreinigungen nicht mit ausreichender Sicherheit durch Übertragung der in dieser Arbeit ermittelten Messergebnisse vorausgesagt werden.

Bei Herstellung, Lagerung und Transport von großen Monomermengen ermöglicht eine **Onlineverfolgung der O₂- und PTZ/MeHQ-Konzentration** das Auftreten von Zwischenfällen zu vermeiden. Auch wenn es bei diesen

Zwischenfällen nicht häufig zu einem explosionsartigen Polymerisationsverlauf kommt, zieht eine Polymerisation immer eine erneute Aufarbeitung sowie einen Produktverlust nach sich. Die Onlineanalytik erfordert zwar zunächst Investitionen, doch wären nur wenige Messstellen an wichtigen Anlagenpunkten notwendig, da Stabilisator und O₂-Verbrauch auf der Wegstrecke dazwischen durch die Extrapolation der gemachten Messungen möglich wäre. Demgegenüber ständen aber Einsparungen durch einen optimierten PTZ/MeHQ-Verbrauch und durch eine geringere Polymerbildung, die längere Betriebszeiten und größere Ausbeuten ermöglichen. Zusätzlich wäre eine Verbesserung der Sicherheit gegeben, da sich mit der Onlineanalytik zum einen erkennen lässt, ob das Monomer ein „unerwartetes“ Stabilitätsverhalten zeigt, zum anderen wird auch ein Übergang zu einem „unterstabilisierten“ System angezeigt.

8 Abkürzungsverzeichnis

AA:	Acrylsäure (Acrylic acid)
MAA:	Methacrylsäure (Methacrylic acid)
PTZ:	Phenothiazin
MeHQ:	Hydrochinonmonomethylether
M-Effekt:	Mesomerie-Effekt
I-Effekt:	Induktiver-Effekt
r_{Start} :	Reaktionsgeschwindigkeit der Startreaktion [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]
$[I_2]$:	Initiatormolekülkonzentration [mol L^{-1}]
$[I\cdot]$:	Initiatorradikalkonzentration [mol L^{-1}]
f :	Radikalausbeutefaktor
k_{Start} :	Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion [s^{-1}]
$r_{Addition}$:	Reaktionsgeschwindigkeit der Primärradikaladdition [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]
$[R_1\cdot]$:	Polymerradikalkonzentration mit einer Monomereinheit [mol L^{-1}]
$k_{Addition}$:	Geschwindigkeitskonstante der Primärradikaladdition [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]
$[M]$:	Monomerkonzentration [mol L^{-1}]
$[R_2\cdot]$:	Polymerradikalkonzentration mit zwei Monomereinheit [mol L^{-1}]
$[R_3\cdot]$:	Polymerradikalkonzentration mit drei Monomereinheit [mol L^{-1}]
$r_{Wachstum}$:	Reaktionsgeschwindigkeit des Polymerwachstums [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]
$k_{Wachstum}$:	Geschwindigkeitskonstante des Polymerwachstums [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]
$[R_i\cdot]$:	Polymerradikalkonzentration mit i Monomereinheit [mol L^{-1}]

$[R\cdot]$:	Polymerradikalkonzentration aller Polymerradikale [mol L ⁻¹]
$\Delta H_{\text{Polymerisation}}$	Reaktionsenthalpie der Polymerisation
r_{Abbruch} :	Reaktionsgeschwindigkeit der Abbruchsreaktion [mol L ⁻¹ s ⁻¹]
k_{Abbruch} :	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchsreaktion [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
r_{Brutto} :	Reaktionsgeschwindigkeit für den Bruttomonomerverbrauch [mol L ⁻¹ s ⁻¹]
ν :	kinetische Kettenlänge
$r_{\text{Sauerstoff } 1}$:	Reaktionsgeschwindigkeit der Initiatorradikalreaktion mit O ₂ [mol L ⁻¹ s ⁻¹]
$[IO_2\cdot]$:	Peroxyradikalkonzentration [mol L ⁻¹]
$k_{\text{Sauerstoff } 1}$:	Geschwindigkeitskonstante der Initiatorradikalreaktion mit O ₂ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
$[O_2]$:	Sauerstoffkonzentration im Monomer [mol L ⁻¹]
$r_{\text{Co-Wachstum}}$:	Reaktionsgeschwindigkeit des Copolymerwachstums [mol L ⁻¹ s ⁻¹]
$k_{\text{Co-Wachstum}}$:	Geschwindigkeitskonstante des Copolymerwachstums [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
$r_{\text{Sauerstoff } 2}$:	Reaktionsgeschwindigkeit der Copolymerradikal- reaktion mit O ₂ [mol L ⁻¹ s ⁻¹]
$[IO_2MO_2\cdot]$:	Copolymerperoxyradikalkonzentration [mol L ⁻¹]
$[IO_2M\cdot]$:	Copolymerradikalkonzentration [mol L ⁻¹]
$k_{\text{Sauerstoff } 2}$:	Geschwindigkeitskonstante der Copolymerradikal- reaktion mit O ₂ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
r_{A1} :	Reaktionsgeschwindigkeit der Abbruchsreaktion 1 [mol L ⁻¹ s ⁻¹]
k_{A1} :	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchsreaktion 1 [L mol ⁻¹ s ⁻¹]

$r_{A2} :$	Reaktionsgeschwindigkeit der Abbruchsreaktion 2 [mol L ⁻¹ s ⁻¹]	2
$k_{A2} :$	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchsreaktion 2 [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	2
$r_{A3} :$	Reaktionsgeschwindigkeit der Abbruchsreaktion 3 [mol L ⁻¹ s ⁻¹]	3
$k_{A3} :$	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchsreaktion 3 [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	3
$r_{\text{Brutto Copolymerisation}} :$	Bruttocopolymerisationsgeschwindigkeit [mol L ⁻¹ s ⁻¹]	
$r_{\text{Brutto Polymerisation}} :$	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit [mol L ⁻¹ s ⁻¹]	
$[M]_0 :$	Monomeranfangskonzentration [mol L ⁻¹]	
$[I_2]_0 :$	Initiatoranfangskonzentration [mol L ⁻¹]	
$t :$	Zeit in [s]	
$\tau^* :$	mittlere Lebensdauer der Polymerradikalkette	
$r_{\text{Übertragung1}} :$	Reaktionsgeschwindigkeit der Übertragungsreaktion auf das Monomer [mol L ⁻¹ s ⁻¹]	
$k_{\text{Übertragung1}} :$	Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion auf das Monomer [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	
$r_{\text{Übertragung2}} :$	Reaktionsgeschwindigkeit der Übertragungsreaktion auf den Zusatzstoff AX [mol L ⁻¹ s ⁻¹]	
$k_{\text{Übertragung2}} :$	Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion auf den Zusatzstoff AX [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	
$\overline{X}_n :$	Polymerisationsgrad	
$\overline{X}_{n,0} :$	Polymerisationsgrad für den Abbruch durch Rekombination zweier Polymerradikalketten	
$[AX] :$	Zusatzstoffkonzentration [mol L ⁻¹]	
$C_m :$	Übertragungskonstante für das Monomer	
$C_{AX} :$	Übertragungskonstante für den Zusatzstoff AX	
$[S] :$	Lösungsmittelkonzentration (Solvent)	
ESR:	Elektronen Spin Resonanz	
BPO:	Benzoylperoxid	

AIBN:	N,N-Azobisisobtyronitril
Mt ⁽ⁿ⁾⁺ :	verschiedene Metallkationen
MeOH:	Methanol
MMA:	Methylmethacrylat
EHA:	2-Ethylhexylacrylat
BuA:	Butylacrylat
EtA:	Ethylacrylat
MeA:	Methylacrylat
\bar{M} :	mittlere Molmasse [g mol ⁻¹]
HPLC:	High Performance Liquide Chromatographie
TP:	Trübungspunkt
IP:	Inhibierungsperiode, Inhibierungsdauer
HAc:	Essigsäure
$k_{ges.}(PTZ_{AA})$:	Geschwindigkeitskonstante des gesamt PTZ-Verbrauchs in AA [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k_{ges.}(PTZ_{HAc})$:	Geschwindigkeitskonstante des gesamt PTZ-Verbrauchs in HAc [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
E_A :	Aktivierungsenergie [kJ mol ⁻¹]
A:	präexponentieller Faktor [mol L ⁻¹ s ⁻¹]
R:	Ideale Gaskonstante [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
PTZ R:	Reaktion von PTZ mit gebildeten Radikalen
PTZ Ox:	Oxidation von PTZ mit gelöstem Sauerstoff
PTZ T:	Der thermischer Zerfall von PTZ bei höheren Temperaturen
PTZ ges.:	Die gesamten Reaktion, die zu einem Verbrauch von PTZ beitragen
$k_{ges.}(PTZ_{AA \text{ in Luft}})$:	Geschwindigkeitskonstante des gesamt PTZ-Verbrauchs in AA in Luftatmosphäre [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k_{ges.}(PTZ_{HAc \text{ in Luft}})$:	Geschwindigkeitskonstante des gesamt PTZ-Verbrauchs in HAc in Luftatmosphäre [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k_R(PTZ_{AA \text{ in Luft}})$:	Geschwindigkeitskonstante des PTZ-Verbrauchs durch Radikalreaktionen in AA in Luftatmosphäre [mol L ⁻¹ h ⁻¹]

PTZ R _{AA in Luft} :	Reaktion von PTZ mit gebildeten Radikalen in AA in Luftatmosphäre
PTZ Ox _{AA in Luft} :	Oxidation von PTZ mit gelöstem Sauerstoff in AA in Luftatmosphäre
PTZ T _{AA in Luft} :	Der thermischer Zerfall von PTZ bei höheren Temperaturen in AA in Luftatmosphäre
PTZ Ox _{HAc in Luft} :	Oxidation von PTZ mit gelöstem Sauerstoff in HAc in Luftatmosphäre
PTZ T _{HAc in N₂} :	Der thermischer Zerfall von PTZ bei höheren Temperaturen in HAc in N ₂ -Atmosphäre
$k_{ges.}(PTZ_{HAc in N_2})$:	Geschwindigkeitskonstante des gesamt PTZ-Verbrauchs in HAc in N ₂ -Atmosphäre [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k_{Ox}(PTZ_{AA in Luft})$:	Geschwindigkeitskonstante des PTZ-Verbrauchs durch Oxidation in AA in Luftatmosphäre [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k_T(PTZ_{AA in Luft})$:	Geschwindigkeitskonstante des PTZ-Verbrauchs durch thermischen Zerfall in AA in Luftatmosphäre [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k(PTZ_{AA})$:	Geschwindigkeitskonstante des PTZ-Verbrauchs durch verschiedene Reaktionen in AA [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k_R(PTZ_{AA})$:	Geschwindigkeitskonstante des PTZ-Verbrauchs durch Radikalreaktionen in AA [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
Ox-PTZ:	Oxidationsprodukte von PTZ
O1-PTZ:	Oxidationsprodukt Nr. 1 von PTZ
O2-PTZ:	Oxidationsprodukt Nr. 2 von PTZ
O3-PTZ:	Oxidationsprodukt Nr. 3 von PTZ
O4-PTZ:	Oxidationsprodukt Nr. 4 von PTZ
O5-PTZ:	Oxidationsprodukt Nr. 5 von PTZ
$k_{ges.}(PTZ_{AA})$	Geschwindigkeitskonstante des gesamt PTZ-Verbrauchs in AA [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k_{ges.}(O_{2 AA})$	Geschwindigkeitskonstante des gesamt O ₂ -Verbrauchs in AA [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
V _R :	Reaktorvolumen [ml]
VWZ:	Verweilzeit [h]

$k_R(PTZ_{AA})$:	Geschwindigkeitskonstante des PTZ-Verbrauchs durch Radikalreaktionen in AA [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k_R(O_{2\ AA})$:	Geschwindigkeitskonstante des O ₂ -Verbrauchs durch Radikalreaktionen in AA [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
A1-MeHQ:	Abbauprodukt Nr.1 von MeHQ
A2-MeHQ:	Abbauprodukt Nr.2 von MeHQ
A3-MeHQ:	Abbauprodukt Nr.3 von MeHQ
AcN:	Acrylnitril
$T_{(HPLC)}$:	Temperatur der HPLC-Säule [°C]
$k_{ges.}(MeHQ_{AA})$:	Geschwindigkeitskonstante des gesamt MeHQ-Verbrauchs in AA [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
$k_{ges.}(MeHQ_{HAc})$:	Geschwindigkeitskonstante des gesamt MeHQ-Verbrauchs in HAc [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
DiAA:	Diacrylsäure
TriAA	Triacrylsäure
k_{DiAA} :	Geschwindigkeitskonstante der DiAA-Bildung [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
$[AA]_t$:	Acrylsäurekonzentration zum Zeitpunkt t [mol L ⁻¹]
$[AA]_0$:	Acrylsäurekonzentration zu Beginn [mol L ⁻¹]
t :	Verweilzeit [s]
k_{TriAA} :	Geschwindigkeitskonstante der TriAA-Bildung [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
$[AA]$:	Acrylsäurekonzentration [mol L ⁻¹]
$[DiAA]$:	Diacrylsäurekonzentration [mol L ⁻¹]
$[TriAA]$:	Triacrylsäurekonzentration [mol L ⁻¹]
$[MeHQ]$:	MeHQ-Konzentration [mol L ⁻¹]
$[Monomer]$:	Monomerkonzentration [mol L ⁻¹]
$[Monomer_{berechnet}]$:	berechnete Monomerkonzentration [mol L ⁻¹]
$[M_{berechnet}]$:	berechnete Monomerkonzentration [mol L ⁻¹]
$k_{ges.}(O_2 \text{ in AA})$:	Geschwindigkeitskonstante des gesamten O ₂ -Verbrauchs in AA [mol L ⁻¹ h ⁻¹]

$k_{ges.}(O_2 \text{ in Estern}):$	Geschwindigkeitskonstante des gesamten O_2 -Verbrauchs in AA-Estern [$\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$]
$k_{ges.}(O_2):$	Geschwindigkeitskonstante des gesamten O_2 -Verbrauchs [$\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$]
$k_R(AA):$	Geschwindigkeitskonstante der Radikalbildungsrate in AA [$\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$]
$k_R(Ester):$	Geschwindigkeitskonstante der Radikalbildungsrate in AA-Estern [$\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$]
$IP_{ber.}:$	berechnete Inhibierungsperiode [h]
$IP_{gem.}:$	gemessene Inhibierungsperiode [h]
Me:	Metallatom

9 Literaturverzeichnis

- [1] K. Weissermel und H. J. Arpe, *Industrielle organische Chemie*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**.
- [2] L. S. Luskin, *Acrylic Acid, Methacrylic Acid, and related Esters*, Rohm and Haas Company, Philadelphia.
- [3] G. H. Vogel, *Verfahrensentwicklung*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**.
- [4] T. Ohara et al., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A1, 4. Aufl., VCH, Weinheim, **1984**.
- [5] R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1978**.
- [6] J. J. McKetta, W. A. Cunningham, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Marcel Dekker Inc., **1976**.
- [7] W. Bauer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A16, 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**.
- [8] Knapsack AG, *DE 1568925*, **1966**, K. Sennewald, A. Hauser, K. Gehrmann, K. H. Steil, W. Lork.
- [9] Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., *DE 2164767*, **1971**, Kubota, Kunihiro, Takatsuki, Shimizu, u. a.
- [10] Knapsack AG, *US 3553261*, **1971**, K. SenneWald et al.
- [11] BASF AG, *DE 2136396*, **1971**, G. Dümbgen, H. Engelbach et al.
- [12] Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., *DE 3429391*, **1984**, Baba, Masao, Takahashi, Hitoshi, Tahara, Haruno et al.
- [13] Nippon Shokubai Co., *EP 0551111 A1*, **1993**, Sakamoto, Tanaka, Ueoka, Akazawa, Baba.
- [14] BASF AG, *DE 19833049 A1*, **1998**, B. Eck, J. Heilek, V. Schliephake, T. Proll, K. Bröllos, O. Machhammer, J. Thiel.
- [15] Heinz G. O. Becker u. a., *Organikum*, 19. Aufl., Dt. Verl. der Wiss., Leipzig, **1993**.
- [16] H. G. Elias, *Markromoleküle*, Bd. 1 u. 2, 5. Auflage, Hüthig u. Wepf Verl.; Basel, **1990**.

-
- [17] L. Henrici-Olivé; S. Olivé, *Polymerisation: Katalyse-Kinetik-Mechanismen*, Verlag Chemie **1969**.
- [18] J.C. Bevington, *Radical Polymerization*, Academic Press Inc., New York **1961**.
- [19] B. Vollmert, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 15, VCH, Weinheim, **1975**, 183 ff.
- [20] G. P. Gladyshev et al., *Effektivitätserhöhung von Inhibitoren bei der Polymerisation durch Anwesenheit von Sauerstoff*, Proc. Acad. Sci. USSR 215 (4), **1974**, 898-901.
- [21] G. Vollhardt, *Organische Chemie*, 5. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, **1992**.
- [22] C. E. Barnes, *Mechanism of Vinyl Polymerization-Role of Oxygen*, J. Am. Chem. Soc 67, **1945**, 217 ff.
- [23] F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russell, *Effects of Structure on the Rates and Products of Oxidation of Unsaturated Compounds*, J. Am. Chem. Soc. 80, **1958**, 2500-2507.
- [24] G. V. Schulz; G. Henrici, *Reaktionskinetik der Polymerisationshemmung durch molekularen Sauerstoff*, Die Makromolekulare Chemie 18/19, **1956**, 437-454.
- [25] K. U. Ingold, *Peroxy Radicals*, Accounts of Chemical Research 2 (1), **1969**, 1-9.
- [26] L. R. Mahoney, *Antioxidantien*, Angew. Chem. 81 (15); **1969**, 555-563.
- [27] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, *Inhibition and Retardation of Vinyl Polymerization*, Chem. Rev. 42, **1948**, 491-525.
- [28] L. R. Mahoney, *Antioxidantien*, Angew. Chem. 15, **1969**, 555-563.
- [29] S. Schulze, Diplomarbeit, TU Darmstadt 1995.
- [30] G. E. Scott, E. Senogles, *Kinetic Relationships in Radical Polymerization*, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem 9, **1973**.
- [31] H.-K. Roth, P. Wünsche, *EPR Studies During Radical Polymerization in the Liquid State*. Review, Acta Polym. 32, **1981**.
- [32] W. Kurze, F. Raschig, *Antioxidantien*, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 8, VCH, Weinheim, **1975**, 19-45.

-
- [33] L. S. Kirch, J. A. Kargol, J. W. Magee, W. S. Stuper, *Plant / Operations Progress* 7 (4), **1988**, 270-274.
- [34] U. Hörlein, *Phenothiazin*, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 18, VCH, Weinheim, **1975**, 259-268.
- [35] J. J. Kurland, *Quantitative Aspects of Synergistic Inhibition of Oxygen and p-Methoxyphenol in Acrylic Acid Polymerization*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 18, **1980**, 1139-1145.
- [36] S. Cutié et al., *The Effects of MeHQ on the Polymerization of Acrylic Acid in the Preparation of Superabsorbent Gels*, J. Appl. Polym. Sci. 64, **1997**, 577-589.
- [37] L. B. Levy, *Inhibitor-Oxygen Interactions in Acrylic Acid Stabilization*, Plant/Operations Progress 6 (4), **1987**, 188-189.
- [38] Ohkatsu, Yasukazu; Kajiyama, Tetsuto; Arai, Yuji *Antioxidant activities of tocopherols*, Polym. Degrad. Stab. 72 (2), **2001**, 303-311.
- [39] Brede, Ortwin; Ganapathi, Mahalaxmi R.; Naumov, Sergej; Naumann, Wolfgang; Hermann, Ralf, *Localized Electron Transfer in Nonpolar Solution: Reaction of Phenols and Thiophenols with Free Solvent Radical Cations*, J. Phys. Chem. A 105 (15), **2001**, 3757-3764.
- [40] A. Nicholson, *The Effect of O₂ Concentration on Methacrylic Acid Stability*, Plant/Operations Progress 10, **1991**, 171-183.
- [41] L. B. Levy, *Inhibition of Acrylic Acid Polymerization by Phenothiazine and p-Methoxyphenol*, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition 23, **1985**, 1505-1515.
- [42] L. B. Levy; J. D. Penrod, *The Anatomy of an Acrylic Acid Runaway Polymerization*, Plant/Operations Progress 8 (2), **1989**, 105-108.
- [43] S. Patai, *The Chemistry of Peroxides*, Wiley, New York, **1984**.
- [44] D. Swern, *Organic Peroxides*, Wiley, New York, 3 Bd., **1970-1972**.
- [45] P. L. Nayak, S. Leuka, *Redox Polymerization Initiated by Metal Ions*, J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. C 19, **1980**, 83.
- [46] G. S. Misra, U. D. N. Bajpai, *Redox Polymerization*, Progr. Polym. Sci. 8, **1982**, 61.

-
- [47] H. J. Hageman, Photoinitiators for Free Radical Polymerization, *Progr. Organic Coatings* 13 (2), **1985**, 123.
- [48] Saegusa, Takeo; Kobayashi, Shiro; Kimura, Yoshiharu, Kyoto Univ., Kyoto, Japan., *Macromolecules* 7 (2), **1974**, 265-268.
- [49] Laborie, Françoise., CNRS, Bellevue, Fr., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 15 (5), **1977**, 1255-74.
- [50] Laborie, Françoise., CNRS, Bellevue, Fr., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 15 (5), **1977**, 1275-88.
- [51] H. Staudinger, E. Urech, „Über die Poly-Acrylsäure und Poly-Acrylsäureester“, *Helv.* 12 **1929**, 1107 ff.
- [52] A. Küssner, „Die Bestimmung von Sauerstoff in beliebigen flüssigen Proben“, *GIT Fachz. Lab.* (3) **1988**, 185-189.
- [53] L. Hitchman, „Measurement of dissolved oxygen“, John Wiley and Sons. Inc. and Orbisphere Laboratories div. Of Orbisphere Corporation Geneva, Switzerland; York, Maine, **1978**.
- [54] J. M. Hale, M. L. Hitchman, *J. El. anal. Chem.* 107, 1980, 281-294.
- [55] N. L. Hessefort, *Characterization of inhibitoren in vinyl and acrylic monomers*, *J. of Liquid Chromatography* 13 (13), 1990, 2561-2579.
- [56] W. Kurze, F. Raschig, *Analytik von Antioxidantien und Antiozonantien*, *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Vol. 14, VCH, Weinheim, **1975**, 81-120.
- [57] L. Greci, A. Mar'in, P. Stipa, P. Carloni; *Aromatic secondary amines as antioxidants for polyolefins. Part 2. Phenothiazines*, *Polym. Degrad. Stab.* 50 (3), **1995**, 305-12.
- [58] H. Roseboom, J.H. Perrin, *Oxidation kinetics of phenothiazine and 10-methylphenothiazine in acidic medium*, *J. Pharm. Sci.* 66 (10), **1977**, 1392-5.
- [59] T. Iwaoka, H. Kokubun; M. Koizumi, *Mechanistic studies on the photochemical oxidation of phenothiazine with oxygen in ethanol*, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44 (2), **1971**, 341-7.
- [60] S. Schulze, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [61] F. M. Wampler III, *Formation of Diacrylic Acid during Acrylic Acid Storage*, *Plant/Operations Progress* 3 (7), **1988**, 183-189.

-
- [62] R. C. Lamb et al., *J. Am. Chem. Soc.* (85), **1963**, pp. 3483.
- [63] V. S. Savostyanov et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (27), **1989**, 1935-56.
- [64] H. Becker, Diplomarbeit, TU Darmstadt 1999.

10 Anhang

10.1 Aufbau und Technische Daten der Versuchsanlage zur elektrochemischen O₂-Messung

10.1.1 Probenahmesystem für die elektrochemische O₂-Messung

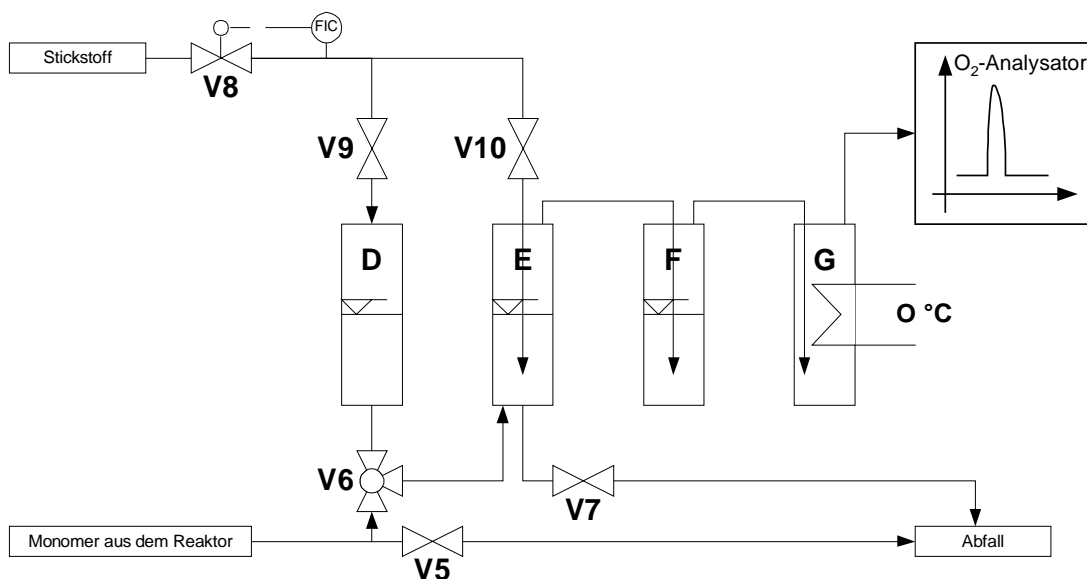


Abb. 10-1: Probenahmesystem für die elektrochemische O₂-Messung in Acryl- und Methacrylmonomeren. D = Probenahmebehälter, E = Stripper, F = NaOH-Waschflasche, G = Kühlfalle.

10.1.2 Technische Daten

Tab. 10-1. Verwendete Geräte und Materialien für das Probenahmesystem und die Anlage.

Vorratsbehälter	Volumen: 5 L	Duran®-Glas
Reaktoren	Volumen: 50...500 ml	Duran®-Glas, Edelstahl
Kolbenpumpen	Leistung: 0...60 ml / h	Teflon
Leitungen	1/8"; 1/16"	Edelstahl
Verbinder	Swagelok®, Cajon®	Edelstahl
Dichtungen, Klemmringe	Swagelok®, Cajon®	Edelstahl / Teflon

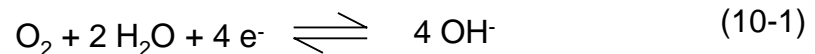
10.1.3 Bedienung des Probenahmesystems

Die ganze Apparatur wird als erstes 5 bis 6 h mit Stickstoff 5.0 gespült, um den Sauerstoff aus der Apparatur zu verdrängen (öffnen von V6, V9, V10). Nach Erreichen des stationären Betriebs werden 5 ml des Monomers im Probebehälter D gesammelt (schließen von V5, V9, V10, öffnen von V6). Die Monomere werden so in den an V9 geschlossenen Probenahmebehälter D gepumpt, der mit Stickstoff gefüllt war. Der Probebehälter D hatte ein Volumen von 150 ml, so dass durch die gesammelte Monomermenge (5 ml) kein großer Druckanstieg im geschlossenen System resultierte. Dies ist wichtig, um die Pumpleistung der Telab[®]-Pumpen konstant zu halten. Nachdem genügend Probe gesammelt ist, wird zunächst der Behälter D geschlossen (schließen von V6, öffnen von V5) und das Monomer, wie vor der Probenahme, in den Abfallbehälter weitergeleitet. Anschließend erfolgt die Messung. Hierfür wird das vom Sauerstoffmessgerät ausgegebene Signal, mit einem AD-Wandler direkt an einen PC weitergeleitet, wo die Auswertung stattfindet. Für die Messung wird die Flüssigkeitsprobe in den Stripper E geleitet und der Sauerstoff mit einem konstanten Stickstoffstrom ausgestrippt. Der Stripper wird von zwei Seiten (durch V6 und V10) mit Stickstoff begast. Nachdem kein Sauerstoff mehr zu detektieren ist, wird die Messung beendet (ca. 3 bis 4 min). Für die nächste Messung werden Probebehälter und Stripper noch 5 min. mit Stickstoff gespült. Zum Schutz des Sauerstoffmessgerätes vor Acryl- und Methacrylsäuredämpfen wurden vor das Analysegerät noch eine Waschflasche mit Natronlauge und eine Kühlfalle geschaltet. Die Kühlfalle wird bei 0 °C mit Eiskühlung betrieben.

Um festzustellen, ob die Anlage dicht ist, wird auf die Anlage ein Stickstoffdruck von 1,5 bar gegeben und überprüft ob dieser Druck für ca. 2 bis 3 Stunden konstant bleibt. Hierzu werden V9 und V10 geöffnet und die V6 und V7 geschlossen. Nach Erreichen des gewünschten Drucks wird der Mass Flow Controller abgeschaltet und der Druck alle 30 min. kontrolliert.

10.1.4 Elektrochemische O₂-Messung

Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts erfolgt auf elektrochemischem Weg. Der Sauerstoffanteil wird hierbei in der Gasphase gemessen. Für die Messungen wurde das Analysegerät Aero₂-mat der Firma Syland Scientific GmbH / D-Heppenheim mit automatischem Temperatenausgleich und Langzeitdriftkorrektur verwendet. Kernstück des Geräts ist eine Clark-Zelle, die aus einer Platinkathode, einer Bleianode und einem Elektrolyten (1 M KOH) besteht. Die Clark-Zelle ist durch eine Teflonmembran von der Gasphase getrennt. Der Messbereich liegt zwischen 0 und 1000 ppm (L L⁻¹), die Genauigkeit des Messgeräts beträgt nach Herstellerangabe ± 1 ppm (L L⁻¹). Die Detektion beruht auf der Diffusion von Sauerstoffmolekülen aus der Gasphase durch die Teflonmembran hin zur elektro-katalytisch aktiven Kathode. Hier werden die Sauerstoffmoleküle elektrochemisch umgesetzt. Die Reaktion des Sauerstoffs an der Kathode erfolgt nach Gleichung (10-1).



Der hierdurch verursachte Strom ist proportional zur Sauerstoffkonzentration. Durch das Ausstrippen des Sauerstoffs aus der flüssigen Probe resultiert eine peakförmige Antwort, deren Fläche proportional zum Sauerstoffgehalt der Probe ist.

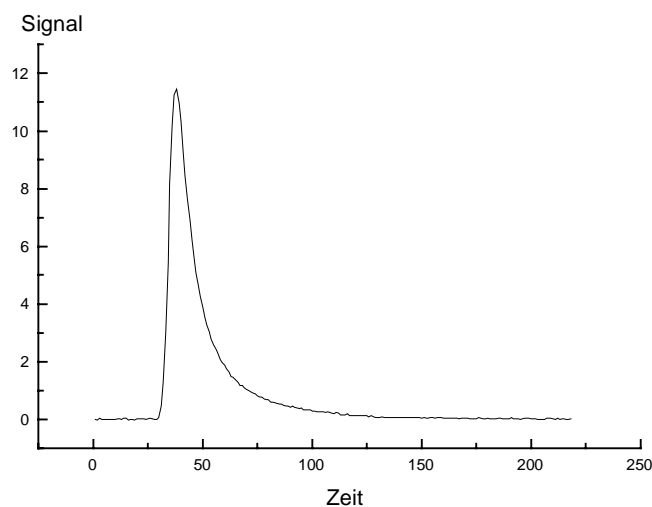


Abb. 10-2 Sauerstoffpeak beim O₂-Ausstrippen der flüssigen Probe mit Stickstoff.

10.1.4.1 Auswertung

Das vom Sauerstoffdetektor ausgegebene Signal wurde mit einem AD-Wandler der Firma Airflow, auf einen PC übertragen. Die Messwerte stehen so als ASCII Datei zur Auswertung zur Verfügung. Der Signalstrom des Aero₂-Mat beträgt 4 bis 20 mA, damit können Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von 0 bis 1000 ppm (L L⁻¹) gemessen werden. Die Integration der Sauerstoffpeaks erfolgte mit Hilfe des Mathematikprogramms MicroCal Origin Version 4.0.

Der Sauerstoffgehalt der Probe berechnet sich mit Gleichung (10-2).

$$m_{O_2} = F \cdot \rho_{N_2} \cdot \dot{V}_{N_2} \cdot C \quad (10-2)$$

Es gilt:

m_{O_2}	=	Sauerstoffmenge im Probenvolumen [mg]
F	=	Fläche unter der Messkurve [mA s]
ρ_{N_2}	=	Dichte des Stickstoffstromes (20 °C) = 1,123 [mg ml ⁻¹]
\dot{V}_{N_2}	=	Stickstoffdurchflussmenge = 10,2 [ml s ⁻¹]
C	=	Umrechnungsfaktor [mA ⁻¹]

Der Umrechnungsfaktor C zur Bestimmung des Volumenanteils von Sauerstoff im Messgasstrom mit Hilfe des Signalstromes berechnet sich mit Gleichung (10-3).

$$C = \frac{\text{Messspanne}}{100 \cdot \text{max. Ausgangsstrom}} \quad (10-3)$$

Aufgrund der äußerst geringen Sauerstoffkonzentrationen im Messgas ist ein möglicher Einfluss auf die Dichte und den Durchfluss des Stickstoffstroms vernachlässigbar. Der Sauerstoffgehalt der Probe berechnet sich mit Gleichung (10-4).

$$[O_2] = \frac{m_{O_2}}{m_{\text{Probe}}} = \frac{m_{O_2}}{V_{\text{Probe}} \cdot \rho_{\text{Probe}}} \quad (10-4)$$

Es gilt:

$[O_2]$	=	Sauerstoffkonzentration der Probe [g g ⁻¹ = ppm]
m_{O_2}	=	Sauerstoffmenge im Probenvolumen [g]

m_{Probe}	=	Probemenge (Monomermenge) im Probevolumen [g]
V_{Probe}	=	Probevolumen (Monomervolumen) [ml]
ρ_{Probe}	=	Dichte des Monomerprobe [g ml ⁻¹]

Die Dichte der Monomere beträgt nach [Ull 1-2] für

$$\text{AA:} \quad 1,0497 \frac{\text{g}}{\text{ml}} (20 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

$$\text{MAA:} \quad 1,0153 \frac{\text{g}}{\text{ml}} (20 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

Um Schwankungen der Zimmertemperatur bei der Bestimmung des Probenvolumens auszugleichen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Monomerdichte berücksichtigt und alle Messwerte auf 20 °C zurückgerechnet. Da die Temperaturabhängigkeit der Dichte auch zur Bestimmung der effektiven Verweilzeit im Reaktor nötig war, wurde sie im Temperaturbereich von 20 bis 80 °C bestimmt und mit Hilfe der empirischen Gleichung (10-5) angenähert.

$$\begin{aligned} \text{AA:} \quad \rho_{\text{AA}}(T) &= 1,0717 - 0,0011 \cdot T \\ \text{MAA:} \quad \rho_{\text{MAA}}(T) &= 1,0387 - 0,0012 \cdot T \end{aligned} \quad (10-5)$$

Es gilt: T = Temperatur [°C]

Da es sich bei den Sauerstoffmessungen um einen instationären Vorgang handelte, musste weiterhin ein Kalibrierfaktor eingeführt werden, welcher berücksichtigte, dass die Kontaktzeit des Sauerstoffs mit Membran/Elektrolyt nicht ausreichend war, um ein Gleichgewicht einzustellen. Dieser Faktor wurde regelmäßig durch Kalibrieren mit einer Flüssigkeit bekannter Sauerstoffsättigungskonzentration (z. B. Wasser oder AA) bestimmt. Versuche haben gezeigt, dass die gefundene Sauerstoffmenge abhängig ist von der Kontaktzeit, d. h. dem eingestellten Stickstoffdurchfluss, der Beschaffenheit des Elektrolyten (frisch - alt) sowie der Membrandicke.

10.2 Aufbau und Technische Daten der Versuchsanlage zur O₂-Messung durch Fluoreszenzlöschung

10.2.1 Apparatur zur O₂-Messung im diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor

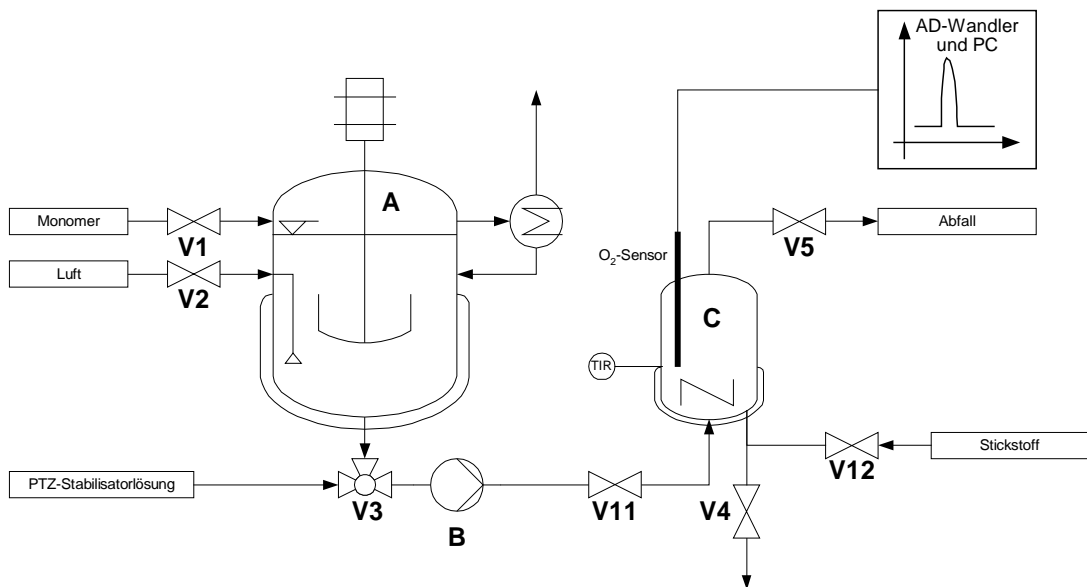


Abb. 10-3: Reaktor zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Acryl- und Methacrylmonomeren. C = disk. Rührkessel; A = Vorratsbehälter; B = Telab[®]-Pumpe.

10.2.2 Technische Daten

Tab. 10-2. Verwendete Geräte und Materialien für die diskontinuierlich betriebenen Rührkessel.

Vorratsbehälter	Volumen: 5 L	Duran [®] -Glas
Reaktoren	Volumen: 50...500 ml	Duran [®] -Glas, Edelstahl
Kolbenpumpen	Leistung: 0...60 ml / h	Teflon
Leitungen	1/8"; 1/16"	Edelstahl
Verbinder	Swagelok [®] , Cajon [®]	Edelstahl
Dichtungen, Klemmringe	Swagelok [®] , Cajon [®]	Edelstahl / Teflon

10.2.3 Bedienung der Apparatur

Der Rührkessel C wird aus dem Vorratsbehälter A mittels der Pumpe B mit luftgesättigtem Monomer befüllt. Dazu müssen die Ventile V4 und V11 geschlossen und V5 geöffnet sein. Bei der Befüllung ist darauf zu achten, dass alle Luftblasen aus dem Reaktor entweichen. Dann wird Ventil V11 geschlossen und die entsprechende Reaktortemperatur eingestellt. Nachdem die Temperatur erreicht und konstant ist wird auch das Ventil V5 geschlossen. In diesem geschlossenen System wird dann die Sauerstoffkonzentration als Funktion der Verweilzeit aufgezeichnet. Da es sich um ein geschlossenes System handelt wird die Verweilzeit des Monomers im Reaktor je nach Temperatur im Bereich von 1...24 h variiert. Längere Verweilzeiten sind aufgrund der Polymerisationsgefahr nicht messbar. Zur Kalibrierung des Messgerätes wird am Ende der Messung das Monomer mit Stickstoff gespült und so der verbliebene Sauerstoff ausgestrippt. Hierzu wird das Monomer zuerst zusätzlich mit PTZ stabilisiert. Dies geschieht durch die Pumpe B und durch öffnen von V3, V11 und V5. Nach dem schließen dieser Ventile wird V12 und V5 geöffnet und so Stickstoff durch den Reaktor und das Monomer geleitet. Auf diese Weise wird der Restsauerstoff ausgestrippt und das Monomer sauerstofffrei. Dieser Vorgang sollte nicht länger als 3...5 Minuten dauern, um eine Polymerbildung zu vermeiden. Nach der Messung wird die Reaktorheizung abgestellt und zur Reaktorspülung mit voller Pumpleistung das Monomer aus dem Vorratsbehälter A durch den Reaktor C gepumpt.

10.2.4 O₂-Messung durch Fluoreszenzlöschung

Die Messungen mit dem elektrochemischen Detektor hatten den Nachteil, dass die O₂-Konzentration nie direkt im Monomer messbar war. Es musste immer eine Probe genommen und der Sauerstoff ausgestrippt werden. Deshalb waren Messungen nur in kontinuierlich betriebenen Rührkesseln möglich. Dies ist sehr zeitaufwendig, da für eine eingestellte VWZ der stationäre Betrieb im Rührkessel erreicht werden muss.

Deshalb wurde nach einem Messverfahren gesucht, was diese Nachteile nicht aufweist und wo die O₂-Bestimmung direkt im Monomer machbar ist. Hierzu kam ein Gerät der Firma Sentronic GmbH, Gesellschaft für optische Messsysteme, Dresden zum Einsatz was die Methode der Fluoreszenzlöschung nutzt. Es arbeitet folgendermaßen:

- 1) Die O₂-Glasfasersonde nutzt die Fluoreszenz eines Ru-Komplexes in einer Sol-Gel-Matrix um den O₂-Partialdruck zu messen.
- 2) Eine gepulste blaue LED emittiert Licht von $\approx 475 \text{ nm}$ in eine Glasfaser.
- 3) Die Glasfaser transportiert das Licht zur Sondenspitze. Das Ende der Sensorspitze besteht aus einer dünnen hydrophoben Sol-Gel-Matrix. Ein Ru-Komplex ist in diese eingelagert und effektiv immobilisiert und vor Wasser geschützt.
- 4) Das LED-Licht regt den Ru-Komplex in der Sondenspitze an.
- 5) Der angeregte Ru-Komplex fluoresziert und emittiert Licht von $\approx 600 \text{ nm}$ Wellenlänge.
- 6) Wenn der angeregte Ru-Komplex mit einem O₂-Molekül zusammenstößt, wird die Überschussenergie in einem emissionsfreien Übergang auf das O₂-Molekül übertragen. Dadurch nimmt das Fluoreszenzsignal ab (Fluoreszenzlöschung). Das Ausmaß der Abnahme ist proportional zur O₂-Konzentration bzw. zum O₂-Partialdruck in der Matrix, welche in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem O₂ der Probe steht.
- 7) Die Energie wird von der Sonde gesammelt und über das Glasfaserkabel zum Spektrometer transportiert. Ein A/D-Wandler formt das analoge in ein digitales vom PC auswertbares Signal um. Die Daten werden mit einer Auswertesoftware dargestellt und ausgewertet.

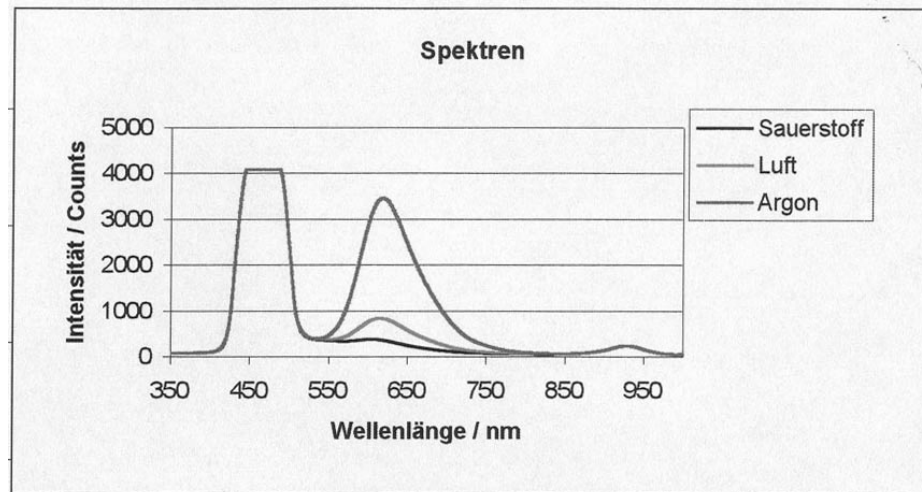


Abb. 10-4: Spektrum der O₂-Messsonde in Sauerstoff, Luft und Argon. Es ist zu erkennen, dass mit steigender O₂-Konzentration die Fluoreszenzstrahlung abnimmt.

10.2.4.1 Fluoreszenzlöschung

Sauerstoff als Triplett Molekül hat die Fähigkeit die Fluoreszenz und Phosphoreszenz verschiedener Luminophore zu löschen. Dieses Phänomen wird als dynamische Fluoreszenzlöschung bezeichnet. Zusammenstöße von O₂-Molekülen mit Fluorophoren im angeregten Zustand führen hierbei zu einer strahlungsfreien Energieübertragung. Das Ausmaß der Fluoreszenzlöschung wird von der Anzahl der Stöße mit O₂-Molekülen bestimmt. Die Stoßzahl ist von der O₂-Konzentration, der Viskosität, der Temperatur und dem Druck der sauerstoffhaltigen Lösung abhängig.

10.2.4.2 Auswertung und Kalibrierung

Für die Messungen in verschiedenen Acrylmonomeren musste eine Sensorkalibrierung vorgenommen werden. Es wurde ein linearer Stern-Volmer-Algorithmus verwendet. Dieser benötigt zwei Standards mit bekannter O₂-Konzentration. Der erste Standard muss 0% O₂ und der zweite Standard eine hohe O₂-Konzentration haben, die im oberen Bereich des Messbereichs liegt. Die Fluoreszenzintensität kann mit der Stern-Volmer-Gleichung ausgedrückt werden. Hier verläuft die Fluoreszenz proportional zum O₂-Partialdruck (10-6). Für ein vorgegebenes Medium bei

konstanter Temperatur und konstantem Druck ist der O₂-Partialdruck proportional zum O₂-Molenbruch.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k \cdot p_{O_2} \quad (10-6)$$

Es gilt:

I_0 : Fluoreszenzintensität beim einem Sauerstoffdruck von 0

I : Fluoreszenzintensität beim einem Sauerstoffdruck p

k : Stern Volmer Konstante

p_{O_2} : O₂-Partialdruck

Die Stern Volmer Konstante ist hauptsächlich von der chemischen Beständigkeit des Ru-Komplexes abhängig. Da in den Reaktoren eine konstante Temperatur (+/- 0,3 °C) eingestellt wird kann auf einen Temperatur Kompensation verzichtet werden. Überschreitet die Temperaturschwankung +/- 1 °C ist diese empfehlenswert. Denn die Temperatur hat Einfluss auf die Fluoreszenzlebensdauer, die Fluoreszenzintensität und die Stoßfrequenz von O₂-Molekülen mit dem Komplex. Die Fluoreszenzemission des Komplexes ist in alle Richtungen gerichtet. Um Messfehler durch die Streueigenschaften in unterschiedlichen Medien zu vermeiden sollte Messung und Kalibrierung im gleichen Medium vorgenommen werden.

Für die Messungen in Acrylsäure wurde als Nullstandard AA so lange mit N₂ sauerstofffrei gespült bis keine Veränderung des Fluoreszenzsignals mehr messbar war. Als zweiter Standard wurde luftgesättigte AA verwendet in der sich 56 ppm O₂ lösen. Die Kalibrierungsmessungen wurden bei Temperaturen von 20...90°C durchgeführt.

Für die Messungen in den AA-Estern waren für den zweiten Standard keine Daten über die O₂-Löslichkeit verfügbar. Deshalb wurde als zweiter Standard, neben der Nullstandardmessung in den Estern, luftgesättigte AA (56 ppm O₂) verwendet.

10.3 Technische Daten der HPLC-Apparatur zur Stabilisatorbestimmung

Für die Bestimmung der Stabilisatoren PTZ und MeHQ, sowie deren Abbauprodukte wurde eine HPLC-Anlage das Modell HP 1090 Series L Liquid Chromatograph der Firma HP genutzt. Als Detektor wurde ein UV-VIS Detektor (Filter Photometric Detector) verwendet. Als Säule kam eine modifizierte RP18 Säule mit der Modellbezeichnung NC-03 (250 x 3,0 mm) PRONTOSIL 120-3-C18-AQ 3,0-956m zum Einsatz. Die mobile Phase bestand aus einem Gemisch aus Acetonitril (Fisher Chemicals, 99,99 %) und Wasser (bidestilliertes H₂O), dass in der Zusammensetzung je nach untersuchtem Stabilisator und Monomer variierte. Standardmäßig wurde in AA mit zwei Methoden zur Stabilisatorbestimmung von PTZ und MeHQ gearbeitet.

Methode zur PTZ-Bestimmung in AA:

Methodenname: PTZ Kalibrierungen und Verbrauch (Standard PTZ+AcN)
Standard: 0,290 g (290 mg) PTZ auf 100 ml AcN

PTZ bei Injektion von 2,5µl

Kalibrierung:	Level 1= 5:995	(1/200)	= 36.250*10e-9 g = 1.819*10e-10 mol
	Level 2= 10:990	(1/100)	= 72.500*10e-9 g = 3.638*10e-10 mol
	Level 3= 20:980	(1/50)	= 145.00*10e-9 g = 7.276*10e-10 mol
	Level 4= 30:970	(1/33,33)	= 217.50*10e-9 g = 10.914*10e-10 mol
	Level 5= 40:960	(1/25)	= 290.00*10e-9 g = 14.552*10e-10 mol
	Level 6= 60:940	(1/16,66)	= 435.00*10e-9 g = 21.829*10e-10 mol
	Level 7= 100:900	(1/10)	= 725.00*10e-9 g = 36.381*10e-10 mol
	Level 8= Probe 08012001PTZ-0a (80°C)		
	Level 9= Probe 04012001PTZ-0a (80°C)		
Kanal:	Kanal B		
Detektor:	UV-VIS Detektor Hawlett Packard		
Wellenlänge:	254 nm		
Abs. Max.:	254 nm (PTZ :	Abs. Koe.= 50119 l*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	
	288 nm (MeHQ :	Abs. Koe.= 2445 l*mol ⁻¹ *cm ⁻¹ in H ₂ O / 209 l*mol ⁻¹ *cm ⁻¹ in AcN)	
Eluent:	75 % Acetonitril / 25 % Wasser		
Volumenstrom:	0,5 ml/min		
Min./Max. Druck:	0-400 bar (sich einstellender Druck = 140 -160 bar)		
Ofentemperatur.:	50 °C		
Slowdown:	Probeneinzugszeit 1		

Stoptime: entspricht Analysendauer
 Posttime: 1 min
 Inj. Vol.: 2,5 µl
 Filter: 3
 Zero%: 5 %
 Attenuation: 5
 Lampcurrent: 1
 Responetime: 1

 Messpunkte: 40 Hz (Data Acquisition / Detektor bunch rate)
 Analysendauer: 10 min.
 Methodenbesch.: Trennung der unpolaren Sub. und Oxydationsprodukte

Methode zur MeHQ-Bestimmung in AA:

Methodenname: MeHQ Kalibrierungen und Verbrauch (Standard MeHQ+HAc)
 Standard: 200 ppm MeHQ in AA und HAc, 5µl Injektion.

Kalibrierung:

Level 1:	1000:0	(1/1)	= 1,05 *10e-6 g = 84,677 *10e-10 mol
Level 2:	750:250	(3/4)	= 7,875 *10e-7 g = 63,508 *10e-10 mol
Level 3:	500:500	(1/2)	= 5,25 *10e-7 g = 42,339 *10e-10 mol
Level 4:	250:750	(1/4)	= 2,625 *10e-7 g = 21,169 *10e-10 mol
Level 5:	29012001MeHQ-1a (90°C)		

Kanal: Kanal B
 Detektor: UV-VIS Detektor
 Hawlett Packard
 Wellenlänge: 280 nm
 Abs. Max.: 254 nm (PTZ : Abs. Koe.= 50119 l*mol-1*cm-1)
 288 nm (MeHQ : Abs. Koe.= 2445 l*mol-1*cm-1 in H2O / 209 l*mol-1*cm-1 in AcN)
 Eluent: 40 % Acetonitril / 60 % Wasser

Volumenstrom: 0,5 ml/min
 Min./Max. Druck: 0-400 bar (sich einstellender Druck = 220 -260 bar)
 Ofentemperatur.: 50 °C
 Slowdown: Probeneinzugszeit 1
 Stoptime: entspricht Analysendauer
 Posttime: 1 min
 Inj. Vol.: 5,0 µl
 Filter: 4
 Zero%: 5 %
 Attenuation: 5
 Lampcurrent: 1
 Responetime: 1

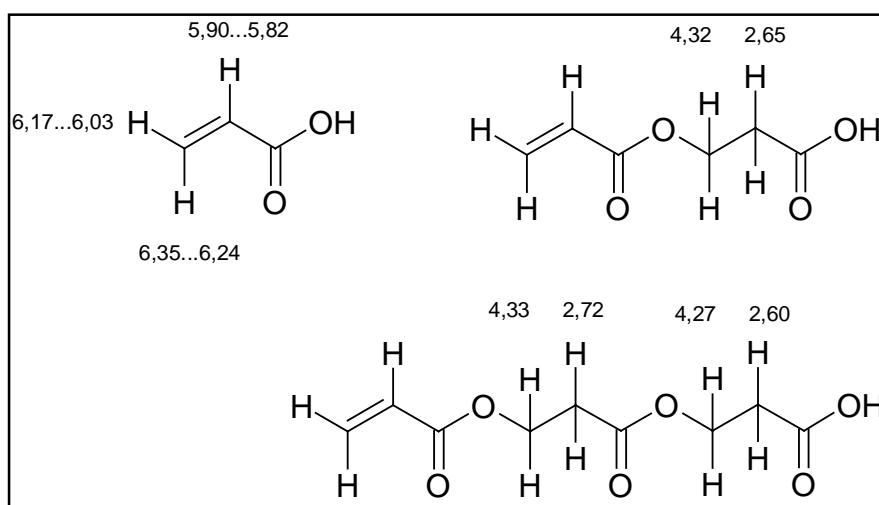
Messpunkte: 40 Hz (Data Acquisition / Detektor bunch rate)
 Analysendauer: 15 min.
 Methodenbesch.: Trennung der unpolaren Sub. und Oxydationsprodukte

10.4 Technische Daten der NMR-Anlage

Für die Untersuchung der DiAA-Bildung während der Inhibierungsperiode wurden zur Analyse der AA, Di-AA und Tri-AA-Konzentration NMR-Messungen gemacht. Als Lösungsmittel für die Monomerproben wurde DMSO verwendet. Die Messungen wurden mit dem Modell AC 300 (300 MHz) der Firma Bruker durchgeführt. Für die einzelnen Substanzen sind die Signale mit ihrer chemischen Verschiebung aufgelistet (Tab. 10-3).

Tab. 10-3. NMR-Daten von AA, Di-AA und Tri-AA.

ppm	Signal	Substanz	H-Äquivalent
6,35...6,24	Duplett/Duplett	AA	1
6,17...6,03	Duplett/Duplett	DiAA	1
5,90...5,82	Duplett/Duplett	AA	1
5,96...5,90	Duplett/Duplett	DiAA	1
4,37...4,29	Triplett	DiAA	1
4,35+4,33+4,31	Triplett	TriAA	1
4,30...4,24	Triplett	TriAA	2
2,69...2,62	Triplett	DiAA	2
2,75...2,69	Triplett	TriAA	2
2,64...2,58	Triplett	TriAA	2



10.5 Fehlerbetrachtung

10.5.1 Stabilitätsbestimmung

Beim Abschmelzen der Ampullen ist ein Lufteinschluß von ca. 0,5 ml nicht zu vermeiden. Die Menge des Sauerstoffs der so zusätzlich in das System gelangt und der daraus resultierende Fehler soll an dieser Stelle berechnet werden.

Folgendes wird angenommen:

- 1) Die Abschmelztemperatur (Smp. Duran[®]-Glas = 650 °C) und Temperatur der Luftschicht sind gleich.
- 2) Es gilt das ideale Gasgesetz

Probe: 12 ml \approx 0,012 kg

Sauerstoffsättigungskonzentration: 56 ppm

Sauerstoffmenge in AA (Mittelwert) \approx 0,78 mg O₂

Gasphase: ρ (Luft, 20 °C) \approx 1,286 g L⁻¹

ρ (Luft, 650 °C) \approx 0,399 g L⁻¹

Verringerung der Luftmenge beim Abschmelzen um den Faktor 3,15

O₂-Menge (Gasphase): $V_{(\text{Luft})} \cdot \rho_{(\text{Luft, 650 °C})} \cdot p_{\text{O}_2} \approx 0,042 \text{ mg O}_2$

Gesamtbilanz: 0,78 mg O₂ (Probe) + 0,042 mg O₂ (Gasphase) \approx 0,82 mg O₂

Durch die zusätzliche Luftblase in der Ampulle entsteht ein Fehler von 5,4 %.
Bei Lufttemperaturen von 300 °C erhöht sich dieser auf 10 %.

10.5.2 Elektrochemische O₂-Messung

Bei der Probenahme konnte das Volumen des Monomers nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ ml gemessen werden. Bei einem Probevolumen von 5 ml macht das einen Fehler von 2 % aus. Die größeren Abweichungen bei den einzelnen Sauerstoffmessungen sind daher durch das unterschiedliche Verhalten der Monomere zu erklären, die auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen sind.

10.5.3 O₂-Messung durch Fluoreszenzlöschung

Da die Messungen direkt im Monomer erfolgen, fällt der Fehler der bei der Probenahme auftritt weg.

10.6 Geräteliste

Tab. 10-4. Geräte und Hersteller.

Gerät	Hersteller
Sauerstoffdetektor (elektrochemisch)	Aero2-Mat 4125, Fa. Syland Scientific GmbH, D-Heppenheim
Pumpen	PTFE-Minidosierer BF 411, (0-60 ml/min), Fa. Telab [®] , Dosiertechnik & Handelsgesellschaft GmbH, D-Duisburg
AD-Wandler	Airflow Memory AM-2, Fa. Airflow Lufttechnik GmbH, D-Rheinbach
Thermostate	Julabo HC 5, Fa. Julabo Labortechnik GmbH, D-Seelbach
Mass Flow Controller	MFC 5850 TR, N ₂ von 0-5 L/min, Fa. Brooks Instrument B. V., Veenendaal Niederlande
Sauerstoffdetektor mit Spektrometer (Fluoreszenz)	Sentroxy SF2000, Sentronic GmbH, Gesellschaft für optische Messsysteme, D-Dresden

AD-Wandler (Fluoreszenz)	ADC1000/PC2000, Sentronic GmbH, Gesellschaft für optische Messsysteme, D-Dresden
Sauerstoffdetektor Auswertesoftware (Fluoreszenz)	OOISensors Software, Sentronic GmbH, Gesellschaft für optische Messsysteme, D-Dresden
HPLC-Anlage	HP 1090 Series L Liquid Chromatograph
HPLC Auswertesoftware	Varian Star 5.3
NMR Gerät	Bruker AC 300

10.7 Messwerte Kap. 5.1

Tab. 10-5: HPLC-Chromatogrammauswertung: PTZ in AA unter Luftatmosphäre, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0\text{ h}$ (75 % AcN / 25 % H_2O , 254nm, $0,5\text{ ml min}^{-1}$, $T_{(\text{HPLC})} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Sample ID : 22012001ptz-0b								
Peak No.	Peak Name	Result (10^{-10} mol)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
--- Inj.-Vol.: 2,5 μl ---								
1	O5-PTZ	0.0051	3.884	-0.058	431	BV	5.1	
2	O1-PTZ	0.9305	5.106	0.018	78650	BV	9.7	
3	PTZ	26.3106	5.256	0.017	1622048	VB	4.9	

Totals:		27.2462		-0.023	1701129			

Tab. 10-6: HPLC-Chromatogrammauswertung: PTZ in AA unter Luftatmosphäre, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 52,5\text{ h}$, (75 % AcN / 25 % H_2O , 254nm, $0,5\text{ ml min}^{-1}$, $T_{(\text{HPLC})} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Sample ID : 24012001ptz-1b								
Peak No.	Peak Name	Result (10^{-10} mol)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
--- Inj.-Vol.: 2,5 μl ---								
1	O5-PTZ	7.8599	3.972	0.030	664306	VB	6.0	
2	O4-PTZ	0.4669	4.508	0.006	34820	BV	4.4	
3	O3-PTZ	0.8595	4.704	0.007	72060	VV	4.5	
4	O2-PTZ	1.9144	4.893	0.008	160329	VV	4.6	
5	O1-PTZ	7.8772	5.102	0.014	665822	VV	4.6	
6	PTZ	8.5638	5.259	0.020	527956	VB	5.0	

Totals:		27.5417		0.085	2125293			

Tab. 10-7: PTZ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 90\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1052,42	0,20	0,00	0,00	0,00	37,22
2	1051,40	26,06	0,00	0,00	0,00	80,14
6	987,59	57,73	0,00	0,00	13,67	113,30
18	793,47	142,23	1,42	9,51	23,81	204,52
24	751,06	168,85	2,78	11,53	27,06	241,17
28	652,99	198,30	4,51	15,84	34,60	258,81
46	427,86	275,88	11,76	27,76	57,21	294,84
53	342,55	314,40	18,68	34,38	76,58	315,09
VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	199,46	0,04	0,00	0,00	0,00	7,62
2	199,27	5,73	0,00	0,00	0,00	16,41
6	187,17	12,70	0,00	0,00	2,80	23,20
18	150,38	31,29	0,31	2,09	4,88	41,88
24	142,34	37,15	0,61	2,54	5,54	49,38
28	123,76	43,63	0,99	3,48	7,09	52,99
46	81,09	60,69	2,59	6,11	11,71	60,37
53	64,92	69,17	4,11	7,56	15,68	64,52

Tab. 10-8: PTZ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 80\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1092,94	14,17	0,14	0,00	0,00	54,66
5	1075,56	35,34	0,15	0,00	0,00	72,28
10	1049,84	55,27	0,09	0,00	0,00	99,00
25	884,72	108,74	0,81	5,58	18,55	165,25
30	832,34	126,02	1,02	8,06	21,91	188,31
35	803,81	145,03	1,48	10,06	24,09	212,93
55	632,54	208,82	4,55	18,51	40,63	277,53
96	350,66	303,80	16,47	32,16	79,61	323,59
VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	207,14	3,12	0,03	0,00	0,00	11,19
5	203,84	7,77	0,03	0,00	0,00	14,80
10	198,97	12,16	0,02	0,00	0,00	20,27
25	167,67	23,92	0,18	1,23	3,80	33,84
30	157,75	27,72	0,23	1,77	4,49	38,56
35	152,34	31,91	0,33	2,21	4,93	43,60
55	119,88	45,94	1,00	4,07	8,32	56,83
96	66,46	66,84	3,62	7,08	16,30	66,26

Tab. 10-9: PTZ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 70\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	227,20	2,75	0,00	0,00	0,00	5,80
6	219,85	5,04	0,00	0,00	0,00	9,93
33	192,54	16,20	0,00	0,36	1,65	24,00
53	176,87	23,52	0,10	0,72	2,61	32,08
70	160,07	28,97	0,00	1,22	3,54	37,45
70						
70						
70						

VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1098,78	12,52	0,00	0,00	0,00	28,31
6	1060,02	22,90	0,00	0,00	0,00	48,47
33	915,89	73,62	0,00	1,65	8,06	117,20
53	833,24	106,92	0,44	3,29	12,74	156,65
70	744,57	131,66	0,00	5,53	17,28	182,88
70						
70						
70						

Tab. 10-10: PTZ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 60\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	213,41	3,48	0,02	0,00	0,00	9,99
5	216,65	5,36	0,07	0,00	0,00	12,48
10	212,31	5,64	0,01	0,00	0,00	13,00
25	208,93	8,06	0,01	0,00	0,00	17,37
30	205,25	9,25	0,00	0,00	0,00	17,78
50	200,71	12,86	0,03	0,11	0,00	22,68
55	197,25	13,64	0,01	0,10	0,00	23,97
75	193,94	17,24	0,01	0,46	1,96	26,51

VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1066,02	15,80	0,09	0,01	0,00	48,80
5	1083,13	24,38	0,30	0,00	0,00	60,94
10	1060,23	25,62	0,03	0,00	0,00	63,48
25	1042,41	36,64	0,03	0,00	0,00	84,82
30	1022,98	42,06	0,00	0,00	0,00	86,85
50	999,00	58,47	0,12	0,49	0,00	110,77
55	980,79	61,99	0,07	0,44	0,00	117,05
75	963,31	78,37	0,03	2,11	9,59	129,46

Tab. 10-11: PTZ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 50\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1100,99	7,97	0,00	2,30	0,00	28,58
18	1061,40	13,08	0,00	0,00	0,00	47,58
92	987,63	37,15	0,00	0,00	0,00	88,97
122	979,02	46,20	0,00	0,00	0,00	92,97
140	953,22	52,08	0,00	0,00	0,00	99,08
140						
140						
140						

VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	208,66	1,75	0,00	0,51	0,00	5,85
18	201,16	2,88	0,00	0,00	0,00	9,74
92	187,18	8,17	0,00	0,00	0,00	18,22
122	185,55	10,16	0,00	0,00	0,00	19,04
140	180,66	11,46	0,00	0,00	0,00	20,29
140						
140						
140						

Tab. 10-12: PTZ-Verbrauch in HAc unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 100\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1065,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	666,93	52,76	0,00	0,00	0,00	335,58
41	135,08	206,31	0,00	0,00	0,00	417,36
69	5,28	233,22	0,00	0,00	0,00	36,93
93	0,00	155,65	0,00	0,00	0,00	1,06
93						
93						
93						

VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	202,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	126,40	10,00	0,00	0,00	0,00	63,60
41	25,60	39,10	0,00	0,00	0,00	79,10
69	0,00	44,20	0,00	0,00	0,00	7,00
93	0,00	29,50	0,00	0,00	0,00	0,20
93						
93						
93						

Tab. 10-13: PTZ-Verbrauch in HAc unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 80\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1065,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	1017,81	6,33	0,00	0,00	0,00	98,14
41	966,11	13,72	0,00	0,00	0,00	216,33
69	821,53	16,88	0,00	0,00	0,00	387,81
93	717,06	26,38	0,00	0,00	0,00	498,09
93						
93						
93						

VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	202,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	192,90	1,20	0,00	0,00	0,00	18,60
41	183,10	2,60	0,00	0,00	0,00	41,00
69	155,70	3,20	0,00	0,00	0,00	73,50
93	135,90	5,00	0,00	0,00	0,00	94,40
93						
93						
93						

Tab. 10-14: PTZ-Verbrauch in HAc unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 60\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1065,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	1075,33	2,64	0,00	0,00	0,00	22,16
41	1061,08	3,69	0,00	0,00	0,00	42,21
69	1035,75	5,80	0,00	0,00	0,00	80,73
93	1022,04	6,86	0,00	0,00	0,00	121,36
93						
93						
93						

VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	202,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	203,80	0,50	0,00	0,00	0,00	4,20
41	201,10	0,70	0,00	0,00	0,00	8,00
69	196,30	1,10	0,00	0,00	0,00	15,30
93	193,70	1,30	0,00	0,00	0,00	23,00
93						
93						
93						

Tab. 10-15: PTZ-Verbrauch in AA unter N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 80\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0		8,95	0,00	0,00	9,07	0,00
2	1242,40	18,36	0,08	0,00	7,63	0,00
23		93,18	0,08	0,00	5,40	0,00
30		125,76	0,00	2,76	0,00	0,00
47	1136,32	185,92	0,00	5,82	0,00	0,00
119	1041,76	239,58	0,00	4,76	0,00	0,00
119						
119						
VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0		1,97	0,00	0,00	1,86	0,00
2	235,46	4,04	0,02	0,00	1,56	0,00
23		20,50	0,02	0,00	1,10	0,00
30		27,67	0,00	0,61	0,00	0,00
47	215,36	40,90	0,00	1,28	0,00	0,00
119	197,44	52,71	0,00	1,05	0,00	0,00
119						
119						

Tab. 10-16: PTZ-Verbrauch in AA unter N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 70\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1230,79	7,25	0,00	0,00	5,85	0,00
6	1223,94	18,57	0,00	0,00	1,94	0,00
23	1230,64	52,00	0,00	6,44	0,00	0,00
30	1197,98	67,72	0,00	5,70	0,00	0,00
47	1170,96	105,86	0,00	5,40	0,00	0,00
119	1059,24	217,58	0,06	0,00	6,18	0,00
119						
119						
VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	233,26	1,59	0,00	0,00	1,20	0,00
6	231,97	4,08	0,00	0,00	0,40	0,00
23	233,24	11,44	0,00	1,42	0,00	0,00
30	227,05	14,90	0,00	1,25	0,00	0,00
47	221,93	23,29	0,00	1,19	0,00	0,00
119	200,75	47,87	0,01	0,00	1,26	0,00
119						
119						

Tab. 10-17: PTZ-Verbrauch in AA unter N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 60\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1258,87	7,97	0,00	0,00	4,58	0,00
23	1235,06	27,11	0,00	0,00	5,83	0,00
30	1203,72	37,03	0,06	0,00	7,30	0,00
47	1199,68	49,83	0,00	0,00	0,00	0,00
119	1080,96	47,88	0,00	0,00	0,00	0,00
217	965,18	197,41	0,00	0,00	0,32	0,00
217						
217						
VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	238,59	1,75	0,00	0,00	0,94	0,00
23	234,07	5,96	0,00	0,00	1,19	0,00
30	228,13	8,15	0,01	0,00	1,49	0,00
47	227,37	10,96	0,00	0,00	0,00	0,00
119	204,87	10,53	0,00	0,00	0,00	0,00
217	182,92	43,43	0,00	0,00	0,07	0,00
217						
217						

Tab. 10-18: PTZ-Verbrauch in AA unter N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 50\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1245,94	7,67	0,00	4,38	1,38	0,00
23	1251,14	14,45	0,09	3,94	0,00	0,00
30	1252,96	17,61	0,00	0,00	5,54	0,00
47	1219,60	11,35	0,02	0,40	0,00	0,00
119	1167,34	113,56	0,00	4,00	1,01	0,00
217	1009,44	92,63	0,35	0,00	22,17	0,00
217						
217						
VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	236,13	1,69	0,00	0,96	0,28	0,00
23	237,12	3,18	0,02	0,87	0,00	0,00
30	237,47	3,87	0,00	0,00	1,13	0,00
47	231,14	2,50	0,00	0,09	0,00	0,00
119	221,24	24,98	0,00	0,88	0,21	0,00
217	191,31	20,38	0,08	0,00	4,54	0,00
217						
217						

Tab. 10-19: PTZ-Verbrauch in HAc unter N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 100\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1065,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	1060,55	3,69	0,00	0,00	0,00	17,41
41	1048,42	3,69	0,00	0,00	0,00	16,36
69	910,18	3,17	0,00	0,00	0,00	10,55
93	826,81	4,22	0,00	0,00	0,00	13,19
93						
93						
93						
VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	202,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	201,00	0,70	0,00	0,00	0,00	3,30
41	198,70	0,70	0,00	0,00	0,00	3,10
69	172,50	0,60	0,00	0,00	0,00	2,00
93	156,70	0,80	0,00	0,00	0,00	2,50
93						
93						
93						

Tab. 10-20: PTZ-Verbrauch in HAc unter N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 80\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1065,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	1091,68	3,17	0,00	0,00	0,00	26,38
41	1081,13	1,58	0,00	0,00	0,00	17,94
69	1085,88	3,17	0,00	0,00	0,00	23,74
93	1034,17	3,17	0,00	0,00	0,00	15,83
93						
93						
93						
VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	202,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	206,90	0,60	0,00	0,00	0,00	5,00
41	204,90	0,30	0,00	0,00	0,00	3,40
69	205,80	0,60	0,00	0,00	0,00	4,50
93	196,00	0,60	0,00	0,00	0,00	3,00
93						
93						
93						

Tab. 10-21: PTZ-Verbrauch in HAc unter N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 60\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	1065,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	1094,85	2,11	0,00	0,00	0,00	14,77
41	1090,10	2,11	0,00	0,00	0,00	14,77
69	1079,55	3,17	0,00	0,00	0,00	25,33
93	1065,83	3,17	0,00	0,00	0,00	16,36
93						
93						
93						

VWZ / h	Konzentration / ppm					
	PTZ	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ
0	202,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	207,50	0,40	0,00	0,00	0,00	2,80
41	206,60	0,40	0,00	0,00	0,00	2,80
69	204,60	0,60	0,00	0,00	0,00	4,80
93	202,00	0,60	0,00	0,00	0,00	3,10
93						
93						
93						

Tab. 10-22: PTZ-Verbrauchsrate in Acrylsäure unter Luft- und N₂-Atmosphäre als Funktion der Temperatur.

AA $T / \text{°C}$	Mittelwert (Luft) $k_{\text{ges.}}(PTZ_{AA}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	Mittelwert (Luft) $k_{\text{ges.}}(PTZ_{AA}) / \text{ppm h}^{-1}$
90	13,01	2,47
80	7,98	1,51
70	4,97	0,94
60	1,74	0,33
50	0,91	0,17

AA $T / \text{°C}$	Mittelwert (N ₂) $k_{\text{ges.}}(PTZ_{AA}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	Mittelwert (N ₂) $k_{\text{ges.}}(PTZ_{AA}) / \text{ppm h}^{-1}$
90		
80	1,68	0,32
70	1,49	0,28
60	1,37	0,26
50	1,14	0,22

Tab. 10-23: PTZ-Verbrauchsrate in Essigsäure unter Luft- und N_2 -Atmosphäre als Funktion der Temperatur.

HAc $T / ^\circ\text{C}$	Mittelwert (Luft) $k_{\text{ges.}}(PTZ_{\text{HAc}}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	Mittelwert (Luft) $k_{\text{ges.}}(PTZ_{\text{HAc}}) / \text{ppm h}^{-1}$
100	15,93	4,33
80	3,85	0,73
60	0,55	0,11
HAc $T / ^\circ\text{C}$	Mittelwert (N_2) $k_{\text{ges.}}(PTZ_{\text{HAc}}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	Mittelwert (N_2) $k_{\text{ges.}}(PTZ_{\text{HAc}}) / \text{ppm h}^{-1}$
100	2,74	0,52
80	0,31	0,06
60	0,08	0,02

Tab. 10-24: Arrhenius-Auftragung der PTZ-Verbrauchsrate in AA.

AA $T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	Mittelwert (Luft) $\ln k_{\text{ges.}}(PTZ_{\text{AA}})$	AA $T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	Mittelwert (N_2) $\ln k_{\text{ges.}}(PTZ_{\text{AA}})$
0,0028	-19,4383		
0,0028	-19,9277	0,0028	-21,4883
0,0029	-20,4002	0,0029	-21,6029
0,0030	-21,4526	0,0030	-21,6859
0,0031	-22,0939	0,0031	-21,8774

Tab. 10-25: Arrhenius-Auftragung der PTZ-Verbrauchsrate in HAc unter Luft- und N_2 -Atmosphäre.

HAc $T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	Mittelwert (Luft) $\ln k_{\text{ges.}}(PTZ_{\text{HAc}})$	HAc $T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	Mittelwert (N_2) $\ln k_{\text{ges.}}(PTZ_{\text{HAc}})$
0,0027	-19,2361	0,0027	-20,9956
0,0028	-20,6568	0,0028	-23,1665
0,0030	-22,5946	0,0030	-24,4824

Tab. 10-26: Aktivierungsenergien (E_A) aus den Arrhenius-Berechnungen.

$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
PTZ ges. (AA in Luft)	67
PTZ ges. (HAc in Luft)	87
PTZ ges. (AA in N ₂)	12
PTZ ges. (HAc in N ₂)	90

Tab. 10-27: PTZ-Verbrauch (AA in Luft) durch die drei Teilreaktionen.

$T / ^\circ\text{C}$	PTZ-Abbaureaktionen: $k / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$			PTZ ges. AA in Luft
	PTZ Ox AA in Luft	PTZ T AA in Luft	PTZ R AA in Luft	
50	0,15	0,02	0,75	0,91
60	0,47	0,08	1,18	1,74
70	1,35	0,20	3,42	4,97
80	3,53	0,31	4,13	7,98
90	7,04	1,06	4,91	13,01
100	13,19	2,74	6,48	22,40

Tab. 10-28: Prozentualer Anteil der Teilreaktionen (PTZ Ox, PTZ T, PTZ R) am PTZ-Verbrauch (AA in Luft).

$T / ^\circ\text{C}$	PTZ-Abbaureaktionen: $k / \%$			PTZ ges. AA in Luft
	PTZ Ox AA in Luft	PTZ T AA in Luft	PTZ R AA in Luft	
50	16,3%	2,2%	81,5%	100,0%
60	27,1%	4,8%	68,1%	100,0%
70	27,2%	3,9%	68,9%	100,0%
80	44,3%	3,9%	51,8%	100,0%
90	54,1%	8,2%	37,7%	100,0%
100	58,9%	12,2%	28,9%	100,0%

Tab. 10-29: Aus dem PTZ-Verbrauch berechnete Radikalbildungsraten in AA mit N₂- / Luftatmosphäre.

$T / ^\circ\text{C}$	AA in Luft (Mittelwert) $k_{\text{ges.}} (PTZ_{AA}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	HAc in Luft (Mittelwert) $k_{\text{ges.}} (PTZ_{HAc}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	PTZ R = Differenz $k_R (PTZ_{AA}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
100	22,40	15,93	6,48
90	13,01	8,10	4,91
80	7,98	3,85	4,13
70	4,97	1,55	3,42
60	1,74	0,55	1,18
50	0,91	0,17	0,75
$T / ^\circ\text{C}$	AA in N ₂ (Mittelwert) $k_{\text{ges.}} (PTZ_{AA}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	HAc in N ₂ (Mittelwert) $k_{\text{ges.}} (PTZ_{HAc}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	PTZ R = Differenz $k_R (PTZ_{AA}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
90	2,10	1,06	1,04
80	1,68	0,31	1,36
70	1,49	0,20	1,30
60	1,37	0,08	1,29
50	1,14	0,02	1,11

Tab. 10-30: Inhibierungsperiodenberechnung durch Extrapolation der PTZ-Verbrauchsdaten im Vergleich zu den gemessenen IP.

AA + 200 ppm PTZ unter Luftatmosphäre			
T / °C	IP (gemessen)	IP (berechnet mit PTZ R)	IP (berechnet mit PTZ ges.)
50		1414	1153
60		892	607
70	562	308	212
80	237	255	132
90	149	215	81
100	91	163	47

Tab. 10-31: Verlauf der Konzentrationen von PTZ und dessen Oxydationsprodukten im kont. betriebenen Rührkessel ($V_R = 79 \text{ ml}$, $VWZ = 14,7 \text{ h}$, $T = 80 \text{ °C}$) als Funktion der Einlaufzeit.

T = 80 °C		Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
VWZ	Einlaufzeit in h	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ	PTZ
0,0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,4	262,3
14,7	91	13,5	0,0	1,3	4,5	57,8	199,3
14,7	163	17,3	0,0	1,4	5,3	58,8	183,9
14,7	187	16,1	0,0	2,2	4,6	61,4	184,6
14,7	211	16,7	0,0	2,0	5,1	60,1	187,2
14,7	235	12,8	0,0	1,5	5,5	60,7	182,4
14,7	235						
14,7	235						
T = 80 °C		Konzentration / ppm					
VWZ	Einlaufzeit in h	O5-PTZ	O4-PTZ	O3-PTZ	O2-PTZ	O1-PTZ	PTZ
0,0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	49,7
14,7	91	3,0	0,0	0,3	0,9	11,8	37,8
14,7	163	3,8	0,0	0,3	1,1	12,0	34,9
14,7	187	3,5	0,0	0,5	0,9	12,6	35,0
14,7	211	3,7	0,0	0,4	1,0	12,3	35,5
14,7	235	2,8	0,0	0,3	1,1	12,4	34,6
14,7	235						
14,7	235						
Geradengleichung / $\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$		VWZ		PTZ-Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$			
Steigung		Achsenab.					
-5,3		262,3		0,0	262,3		
				14,7	184,5 (Mittelwert)		

Tab. 10-32: O_2 / PTZ-Verbrauchsrate im kont. betriebenen Rührkessel ($V_R = 50..79$ ml, $VWZ = 8...20$ h, $T = 60...90$ °C) als Funktion der Temperatur.

AA + 50 ppm PTZ $T / ^\circ C$	O_2 -Verbrauch $k_{ges.}(O_{2-AA}) / \text{ppm h}^{-1}$	O_2 -Verbrauch $k_{ges.}(O_{2-AA}) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	
Extrapolationsgleichungen:		$y = 9,577997E-08e^{0,05589x}$	
60	0,08	2,63E-06	
70		4,79E-06	
80	0,29	9,52E-06	
90	0,41	1,35E-05	
100		2,56E-05	
AA + 50 ppm PTZ $T / ^\circ C$	PTZ-Verbrauch $k_{ges.}(PTZ_{AA}) / \text{ppm h}^{-1}$	PTZ-Verbrauch $k_{ges.}(PTZ_{AA}) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	O_2 / PTZ
Extrapolationsgleichungen:		$y = 7,93271E-08e^{5,03710E-02x}$	
60	0,28	1,50E-06	1,8
70	0,53	2,80E-06	1,7
80	1,01	5,30E-06	1,8
90	1,23	6,50E-06	2,1
100		1,22E-05	2,1

Tab. 10-33: O_2 / PTZ-Teilverbrauchsrate im kont. betriebenen Rührkessel ($V_R = 50..79$ ml, $VWZ = 8...20$ h, $T = 60...90$ °C) als Funktion der Temperatur.

$T / ^\circ C$	$k_{ges.}(PTZ_{AA})$ $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{Ox}(PTZ_{AA})$ $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_T(PTZ_{AA})$ $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_R(PTZ_{AA})$ $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	
60	1,50E-06	4,06E-07	7,25E-08	1,02E-06	
70	2,80E-06	7,62E-07	1,10E-07	1,93E-06	
80	5,30E-06	2,35E-06	2,08E-07	2,74E-06	
90	6,50E-06	3,52E-06	5,30E-07	2,45E-06	
$T / ^\circ C$	$k_{ges.}(O_{2-AA})$ $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{Stabi}(O_{2-AA})$ $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$		$k_R(O_{2-AA})$ $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_R(O_{2-AA}) / k_R(PTZ_{AA})$
60	2,63E-06	4,06E-07		2,22E-06	2,2
70	4,79E-06	7,62E-07		4,03E-06	2,1
80	9,52E-06	2,35E-06		7,17E-06	2,6
90	1,35E-05	3,52E-06		9,94E-06	4,0

Tab. 10-34: HPLC-Chromatogrammauswertung: MeHQ in AA unter Luftatmosphäre, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0\text{ h}$ (40 % AcN / 60 % H_2O , 280nm, 0,5 ml / min, $T_{\text{(HPLC)}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Sample ID: 29012001MeHQ-0b								
Peak No.	Peak Name	Result (10^{-10} mol)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
---	-----	--- Inj.-Vol.: 5,0 μl ---	-----	-----	-----	---	-----	-----
1	MeHQ	86.3208	4.448	-0.008	582341	BB	8.4	
---	-----	=====	-----	=====	=====	---	-----	-----
Totals:		86.3208		-0.008	582341			

Tab. 10-35: HPLC-Chromatogrammauswertung: MeHQ in AA unter Luftatmosphäre, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 9\text{ h}$ (40 % AcN / 60 % H_2O , 280nm, 0,5 ml / min, $T_{\text{(HPLC)}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Sample ID: 29012001MeHQ-2a								
Peak No.	Peak Name	Result (10^{-10} mol)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
---	-----	--- Inj.-Vol.: 5,0 μl ---	-----	-----	-----	---	-----	-----
1	MeHQ	21.3943	4.476	0.020	144331	BB	8.3	
2	A1-MeHQ	40.6422	6.702	0.021	146888	BB	12.4	
3	A2-MeHQ	10.2653	8.726	-0.014	37250	BB	14.7	
4	A3-MeHQ	8.0253	11.855	0.024	28913	BB	20.6	
---	-----	=====	-----	=====	=====	---	-----	-----
Totals:		80.3271		0.051	357382			

Tab. 10-36: MeHQ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 90\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
			MeHQ	A1-MeHQ	A2-MeHQ	A3-MeHQ
0	0,00	0,00	1702,53	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,00	962,88	508,40	101,40	130,20
9	0,00	0,00	427,89	812,84	205,31	160,51

VWZ / h	Konzentration / ppm					
			MeHQ	A1-MeHQ	A2-MeHQ	A3-MeHQ
0	0,00	0,00	201,06	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,00	113,71	75,53	18,16	27,28
9	0,00	0,00	50,53	120,77	36,76	33,63

Tab. 10-37: MeHQ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 80\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
			MeHQ	A1-MeHQ	A2-MeHQ	A3-MeHQ
0	0,00	0,00	1744,16	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,00	1728,82	0,00	0,00	0,00
23	0,00	0,00	1521,78	141,34	37,64	35,48
29	0,00	0,00	1040,52	460,94	103,37	115,91
47	0,00	0,00	50,68	612,00	192,50	32,54
53	0,00	0,00	0,00	297,31	110,75	50,55
53						
53						

VWZ / h	Konzentration / ppm					
			MeHQ	A1-MeHQ	A2-MeHQ	A3-MeHQ
0	0,00	0,00	205,98	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,00	204,17	0,00	0,00	0,00
23	0,00	0,00	179,71	21,00	6,74	7,43
29	0,00	0,00	122,88	68,48	18,51	24,29
47	0,00	0,00	5,99	90,93	34,47	6,82
53	0,00	0,00	0,00	44,17	19,83	10,59
53						
53						

Tab. 10-38: MeHQ-Verbrauch in AA unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor ($T = 70\text{ °C}$).

VWZ / h	Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$					
			MeHQ	A1-MeHQ	A2-MeHQ	A3-MeHQ
0	0,00	0,00	1752,82	0,24	0,37	0,39
20	0,00	0,00	1769,55	3,50	0,85	1,99
44	0,00	0,00	1717,25	0,00	0,00	0,00
68	0,00	0,00	1735,98	11,23	8,40	1,72
92	0,00	0,00	1735,89	0,00	11,90	1,56
165	0,00	0,00	1723,10	0,31	0,00	0,36
165						
165						

VWZ / h	Konzentration / ppm					
			MeHQ	A1-MeHQ	A2-MeHQ	A3-MeHQ
0	0,00	0,00	207,00	0,04	0,07	0,08
20	0,00	0,00	208,98	0,52	0,15	0,42
44	0,00	0,00	202,80	0,00	0,00	0,00
68	0,00	0,00	205,01	1,67	1,50	0,36
92	0,00	0,00	205,00	0,00	2,13	0,33
165	0,00	0,00	203,49	0,05	0,00	0,08
165						
165						

Tab. 10-39: MeHQ-Verbrauch in Essigsäure unter Luftatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor.

100 °C	HAc in Luft Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$	80 °C	HAc in Luft Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$	60 °C	HAc in Luft Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$
VWZ / h	[MeHQ]	VWZ / h	[MeHQ]	VWZ / h	[MeHQ]
0	1053,19	0	1053,19	0	1079,02
21	1043,82	21	1067,92	21	1074,98
45	1029,04	45	1064,00	45	1078,58
70	913,29	70	1051,01	70	1075,12
140	904,99	140	1030,37	140	1068,68
164	868,69	164	1001,51	164	1066,91
164		164		164	
164		164		164	

100 °C	HAc in Luft Konzentration / ppm	80 °C	HAc in Luft Konzentration / ppm	60 °C	HAc in Luft Konzentration / ppm
VWZ / h	[MeHQ]	VWZ / h	[MeHQ]	VWZ / h	[MeHQ]
0	199,61	0	199,61	0	204,50
21	197,83	21	202,40	21	203,73
45	195,03	45	201,65	45	204,42
70	173,09	70	199,19	70	203,76
140	171,52	140	195,28	140	202,54
164	164,64	164	189,81	164	202,06
164		164		164	
164		164		164	

Tab. 10-40: MeHQ-Verbrauch in Essigsäure unter N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor.

100 °C HAc in N ₂ Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$	80 °C HAc in N ₂ Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$	60 °C HAc in N ₂ Konzentration / $\mu\text{mol L}^{-1}$
VWZ / h [MeHQ]	VWZ / h [MeHQ]	VWZ / h [MeHQ]
0 1053,19	0 1053,19	0 1053,19
21 1070,01	21 1097,24	21 1069,78
45 1038,53	45 1069,78	45 1069,78
70 1008,32	70 1091,12	70 1091,12
140 960,39	140 1045,09	140 1053,90
164 921,97	164 1039,13	164 1053,90
164	164	164
164	164	164
100 °C HAc in N ₂ Konzentration / ppm	80 °C HAc in N ₂ Konzentration / ppm	60 °C HAc in N ₂ Konzentration / ppm
VWZ / h [MeHQ]	VWZ / h [MeHQ]	VWZ / h [MeHQ]
0 199,61	0 199,61	0 199,61
21 202,79	21 207,95	21 202,75
45 196,83	45 202,75	45 202,75
70 191,10	70 206,79	70 206,79
140 182,02	140 198,07	140 199,74
164 174,74	164 196,94	164 199,74
164	164	164
164	164	164

Tab. 10-41: MeHQ-Verbrauchsdaten in Acrylsäure unter Luftatmosphäre als Funktion der Temperatur und im Verhältnis zum MeHQ-Verbrauch in HAc.

AA in Luft $T / ^\circ\text{C}$	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{AA}}) / \text{ppm h}^{-1}$	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{AA}}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
Extrapolationsgleichung:		$y=0,1686x^2-23,366x+809,72$
70	0,04	0,32
80	2,31	19,59
90	8,57	72,58
100		159,12
HAc in Luft $T / ^\circ\text{C}$	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{HAc}}) / \text{ppm h}^{-1}$	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{HAc}}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
Extrapolationsgleichung:		$y=0,0006917x^2-0,08361x+2,59911$
60	0,01	0,07
70		0,14
80	0,06	0,34
90		0,68
100	0,22	1,15
$T / ^\circ\text{C}$	$k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{AA}}) / k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{HAc}})$	
70	2,4	
80	58,2	
90	107,3	
100	137,8	

Tab. 10-42: MeHQ-Verbrauchsrate in Essigsäure unter Luft- und N₂-Atmosphäre als Funktion der Temperatur.

HAc in Luft <i>T</i> / °C	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{HAc}}) / \text{ppm h}^{-1}$	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{HAc}}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
Extrapolationsgleichung:		$y=0,0006917x^2-0,08361x+2,59911$
60	0,01	0,07
70		0,14
80	0,06	0,34
90		0,68
100	0,22	1,15
HAc in N₂ <i>T</i> / °C	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{HAc}}) / \text{ppm h}^{-1}$	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{HAc}}) / \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
Extrapolationsgleichung:		$y=0,00059725x^2-0,07584x+2,463$
60	0,01	0,06
70		0,08
80	0,04	0,22
90		0,48
100	0,16	0,85

Tab. 10-43: Aktivierungsenergien (E_A) aus den Arrheniusauftragungen.

$k = A \cdot e^{-E_A / RT}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
MeHQ $T = 70 \dots 90 \text{ °C}$ (AA in Luft)	282
MeHQ (HAc in Luft)	72
MeHQ (HAc in N ₂)	67

Tab. 10-44: Arrhenius-Auftragung der MeHQ-Verbrauchsrate in HAc / AA unter Luft- und N₂-Atmosphäre.

$T / ^\circ\text{C}$	AA $T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	Mittelwert (Luft) $\ln k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{AA}})$	AA $T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	Mittelwert (N ₂) $\ln k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{AA}})$
90	0,00275	-17,7195	0,00275	
80	0,00283	-19,0292	0,00283	
70	0,00291	-23,1418	0,00291	
$T / ^\circ\text{C}$	HAc $T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	Mittelwert (Luft) $\ln k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{HAc}})$	HAc $T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	Mittelwert (N ₂) $\ln k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{HAc}})$
100	0,00268	-21,8603	0,00268	-22,1654
80	0,00283	-23,0931	0,00283	-23,5279
60	0,00300	-24,6383	0,00300	-24,7771

Tab. 10-45: O₂ / MeHQ-Verbrauchsrate in kont. betriebenen Rührkesseln ($V_R = 50 \dots 79$ ml, $VWZ = 8 \dots 20$ h, $T = 60 \dots 90$ °C) als Funktion der Temperatur.

AA + 200 ppm MeHQ $T / ^\circ\text{C}$	O ₂ -Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{O}_2_{\text{AA}}) / \text{ppm h}^{-1}$	O ₂ -Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{O}_2_{\text{AA}}) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	
Extrapolationsgleichungen:			
60	1,41	4,63E-05	
70	1,74	5,71E-05	
80	3,6	1,18E-04	
90	13,9	4,56E-04	
AA + 200 ppm MeHQ $T / ^\circ\text{C}$	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{AA}}) / \text{ppm h}^{-1}$	MeHQ-Verbrauch $k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ}_{\text{AA}}) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	O ₂ / MeHQ
Extrapolationsgleichungen:			
60	0,00	0,00E+00	
70	0,04	3,38E-07	168,7
80	2,31	1,95E-05	6,0
90	8,57	7,25E-05	6,3

10.8 Messwerte Kap. 5.2

Tab. 10-46: AA-Verbrauch und Di- und Triacrylsäurebildung während der Inhibierungsperiode von AA + 200 ppm PTZ, 80 °C.

VWZ / h	NMR (AA) rel. H-Zahl	[AA] mol L ⁻¹	NMR (Di-AA) rel. H-Zahl	[Di-AA] mol L ⁻¹	NMR (Tri-AA) rel. H-Zahl	[Tri-AA] mol L ⁻¹	AA Anteil / %	Di-Tri-AA Anteil / %	Dichte g cm ⁻³
0,00	1,00	14,51	0,00	0,03	0,00	0,00	99,8%	0,2%	1,05
9,00	1,00	14,22	0,01	0,20	0,00	0,00	98,6%	1,4%	1,05
26,25	1,00	13,70	0,04	0,49	0,00	0,01	96,5%	3,5%	1,06
67,25	1,00	12,43	0,09	1,11	0,01	0,07	91,3%	8,7%	1,07
91,25	1,00	11,69	0,12	1,44	0,01	0,13	88,2%	11,8%	1,08
98,25	1,00	11,53	0,13	1,51	0,01	0,14	87,5%	12,5%	1,08
162,25	1,00	9,87	0,22	2,18	0,03	0,32	79,8%	20,2%	1,10
411,25	1,00	5,77	0,56	3,20	0,21	1,19	56,8%	43,2%	1,13

Tab. 10-47: AA-Verbrauch und Di- und Triacrylsäurebildung während der Inhibierungsperiode.

D (AA) g cm ⁻³	M (AA) g mol ⁻¹	D (Di-AA) g cm ⁻³	M (Di-AA) g mol ⁻¹	D (Tri-AA) g cm ⁻³	M (Tri-AA) g mol ⁻¹
1,05	72,06	1,19	144,12	1,19	216,18
	c (AA) mol L ⁻¹		c (Di-AA) mol L ⁻¹		c (Tri-AA) mol L ⁻¹
	14,571		8,257		5,505

Tab. 10-48: AA-Verbrauch und Di- und Triacrylsäurebildung während der Inhibierungsperiode von AA + 200 ppm MeHQ, 80 °C.

VWZ / h	NMR (AA) rel. H-Zahl	[AA] mol L ⁻¹	NMR (Di-AA) rel. H-Zahl	[Di-AA] mol L ⁻¹	NMR (Tri-AA) rel. H-Zahl	[Tri-AA] mol L ⁻¹	AA Anteil / %	Di-Tri-AA Anteil / %	Dichte g cm ⁻³
0,00	1,00	14,54	0,00	0,02	0,00	0,00	99,9%	0,1%	1,05
9,00	1,00	14,26	0,01	0,17	0,00	0,00	98,8%	1,2%	1,05
26,25	1,00	13,65	0,04	0,51	0,00	0,01	96,3%	3,7%	1,06
67,25	1,00	12,52	0,09	1,07	0,01	0,06	91,7%	8,3%	1,07
91,25	1,00	11,81	0,12	1,40	0,01	0,11	88,7%	11,3%	1,08
98,25	1,00	11,55	0,13	1,50	0,01	0,14	87,6%	12,4%	1,08

Tab. 10-49: Auftragung von $1/[AA]$ gegen die Verweilzeit t zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des AA-Verbrauchs.

AA + 200 ppm PTZ		
2. Ordnung bei 80 °C		
t / s	$[AA]_t^{-1} / L \text{ mol}^{-1}$	$[AA]_0^{-1} / L \text{ mol}^{-1}$
0	0,06891	0,06891
32400	0,07034	0,06891
94500	0,07301	0,06891
242100	0,08043	0,06891
328500	0,08557	0,06891
353700	0,08670	0,06891
584100	0,10132	0,06891
1480500	0,17325	0,06891
Steigung = $2k$	k	$T / ^\circ\text{C}$
$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	
5,5E-08	2,7E-08	80

Tab. 10-50: Auftragung von $1/[AA]$ gegen die Verweilzeit t zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des AA-Verbrauchs.

AA + 200 ppm MeHQ		
2. Ordnung bei 80 °C		
t / s	$[AA]_t^{-1} / L \text{ mol}^{-1}$	$[AA]_0^{-1} / L \text{ mol}^{-1}$
0	0,06877	0,06877
32400	0,07010	0,06877
94500	0,07327	0,06877
242100	0,07988	0,06877
328500	0,08464	0,06877
353700	0,08655	0,06877
Steigung = $2k$	k	$T / ^\circ\text{C}$
$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	
4,9E-08	2,5E-08	80

Tab. 10-51: Geschwindigkeitskonstante k_{DiAA} für die DiAA-Bildung in verschieden stabilisierter Acrylsäure.

Monomer	$k_{DiAA} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Standard-abweichung	$T / ^\circ\text{C}$
AA + 200 ppm PTZ	2,7E-08	$\pm 0,1\text{E-08}$	80
AA + 200 ppm MeHQ	2,5E-08	$\pm 0,1\text{E-08}$	80
AA ohne Stabilisator	2,4E-08	$\pm 0,2\text{E-08}$	80

Tab. 10-52: Modellparameter für k_{DiAA} und k_{TriAA} .

$k_{DiAA} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{TriAA} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$
3,05E-08	3,10E-08	80

Tab. 10-53: Geschwindigkeitskonstante k_{DiAA} für die DiAA-Bildung bei verschiedenen Temperaturen.

Monomer	$k_{DiAA} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Standard-abweichung	$T / ^\circ\text{C}$
AA + 200 ppm PTZ	2,7E-08	$\pm 0,1\text{E-08}$	80
AA + 200 ppm PTZ	4,1E-09	$\pm 0,1\text{E-09}$	60
AA + 200 ppm PTZ	5,9E-10	$\pm 0,2\text{E-10}$	40

Tab. 10-54: Auftragung von $1/[AA]$ gegen die Verweilzeit t zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des AA-Verbrauchs ($T = 80^\circ\text{C}$).

AA + 200 ppm PTZ		
2. Ordnung bei 80 °C		
t / s	$[AA]_t^{-1} / \text{L mol}^{-1}$	$[AA]_0^{-1} / \text{L mol}^{-1}$
0	0,06891	0,06891
32400	0,07034	0,06891
94500	0,07301	0,06891
242100	0,08043	0,06891
328500	0,08557	0,06891
353700	0,08670	0,06891
584100	0,10132	0,06891
1480500	0,17325	0,06891
Steigung = $2k$	k	$T / ^\circ\text{C}$
$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	
5,5E-08	2,7E-08	80

Tab. 10-55: Randbedingungen der Modellparameter (Matematica 4.1) für

 k_{DiAA} und k_{TriAA} .

```

(* Konsekutivreaktion

AA + AA -> DiAA
AA + DiAA -> TriAA
*)

(* Randbedingungen *)

AA0 = 14.512          (* Anfangskonzentration in mol L-1 *)
DiAA0 = 0.034
TriAA0 = 0

(* Modellparameter *)

k1 = 3.05*10^-8      (* Geschwindigkeitskonstante in L mol-1 s-1 *)
k2 = 3.1*10^-8
k3 = 2.0
k4 = 1.0
k5 = 1.0

(* kinetisches Modell *)

r1 = k1*AA[t]^k3
r2 = k2*AA[t]^k4*DiAA[t]^k5

dAA = (-2*r1) - (r2)
dDiAA = r1 - r2
dTriAA = r2

(* ODGL-Löser*)

sol1 = NDSolve[{AA'[t] == dAA, AA[0] == AA0, DiAA'[t] == dDiAA, DiAA[0] == DiAA0,
  TriAA'[t] == dTriAA, TriAA[0] == TriAA0},
  {AA, DiAA, TriAA}, {t, 0, 1480500}];

(* Graphische Ausgabe *)

<< Graphics`Legend`

Plot[Evaluate[{AA[t] /. sol1, DiAA[t] /. sol1, TriAA[t] /. sol1}],
{t, 0, 1480500},
  PlotRange -> {{1480499, 1480500}, {0, 7}},
  AspectRatio -> 1,
  PlotStyle -> {RGBColor[1, 0, 0], RGBColor[0, 1, 0], RGBColor[0, 0, 1],
  RGBColor[0, 1, 1]},
  GridLines -> Automatic,
  DefaultFont -> {"Arial", 16},
  ImageSize -> 600,
  AxesLabel -> {"VWZ / h", "[c] / mol L-1"}]
Null

```


Tab. 10-56: Auftragung von $1/[AA]$ gegen die Verweilzeit t zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des AA-Verbrauchs ($T = 60^\circ\text{C}$).

AA + 200 ppm PTZ		
2. Ordnung bei 60 °C		
t / s	$[AA]_t^{-1} / \text{L mol}^{-1}$	$[AA]_0^{-1} / \text{L mol}^{-1}$
0	0,06891	0,06891
32400	0,06916	0,06891
94500	0,06965	0,06891
242100	0,07081	0,06891
328500	0,07148	0,06891
353700	0,07158	0,06891
584100	0,07384	0,06891
Steigung = $2k$		
$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	k	$T / ^\circ\text{C}$
8,3E-09	4,1E-09	60

Tab. 10-57: Auftragung von $1/[AA]$ gegen die Verweilzeit t zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des AA-Verbrauchs ($T = 40^\circ\text{C}$).

AA + 200 ppm PTZ		
2. Ordnung bei 40 °C		
t / s	$[AA]_t^{-1} / \text{L mol}^{-1}$	$[AA]_0^{-1} / \text{L mol}^{-1}$
0	0,06891	0,06891
32400	0,06894	0,06891
94500	0,06902	0,06891
242100	0,06919	0,06891
328500	0,06929	0,06891
353700	0,06892	0,06891
584100	0,06973	0,06891
Steigung = $2k$		
$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	k	$T / ^\circ\text{C}$
1,2E-09	5,9E-10	40

Tab. 10-58: Arrhenius-Auftragung der DiAA-Bildungsraten in AA mit 200 ppm PTZ.

Arrhenius		
$T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	$\ln k_{DiAA}$	
0,0028	-16,7177	
0,0030	-18,6109	
0,0032	-20,5593	
Steigung	Achsenabschnitt	ideale Gaskonst.
$-E_A / R^{-1} / ^\circ\text{K}$	$\ln A$	$R / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
-10611,4	13,3	8,31441
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	$A / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	
-88	6,0E+05	
Formel Arrhenius		
$\ln k = \ln A - E_A/R \cdot T$		

10.9 Messwerte Kap. 5.3

Tab. 10-59: Inhibierungsperiode (IP) von EHA + 15 ppm MeHQ in Luft- und Stickstoffatmosphäre (60...110 °C).

EHA + 15 ppm MeHQ		
<i>T</i> / °C	Luft	Stickstoff
	VWZ / h	VWZ / h
110	16,75	13,75
90	64,25	16,25
80	184,25	27,25
70	640,25	139,25
60	1486,25	927,75

Tab. 10-60: Inhibierungsperiode (IP) von BuA + 15 ppm MeHQ in Luft- und Stickstoffatmosphäre (60...110 °C).

BA + 15 ppm MeHQ		
<i>T</i> / °C	Luft	Stickstoff
	VWZ / h	VWZ / h
110	16,75	40,75
90	40,25	16,25
80	136,25	19,25
70	312,25	47,25
60	1367,75	91,25

Tab. 10-61: Inhibierungsperiode (IP) von EtA + 15 ppm MeHQ in Luft- und Stickstoffatmosphäre (60...80 °C).

EtA + 15 ppm MeHQ		
<i>T</i> / °C	Luft	Stickstoff
	VWZ / h	VWZ / h
80	134,50	28,00
70	322,80	78,40
60	874,25	140,00

Tab. 10-62: Inhibierungsperiode (IP) von MeA + 15 ppm MeHQ in Luft- und Stickstoffatmosphäre (60...80 °C).

MeA + 15 ppm MeHQ		
<i>T</i> / °C	Luft	Stickstoff
	VWZ / h	VWZ / h
80	123,50	21,00
70	234,65	52,50
60	679,25	98,70

Tab. 10-63: Monomer- / MeHQ-Konzentration der verschiedenen Monomere.

Berechnung für Monomere + MeHQ			
Monomer	[MeHQ] / ppm (g g⁻¹)	[MeHQ] / mol L⁻¹	[Monomer] / mol L⁻¹
AA	15,0	1,27E-04	14,6
MeA	15,0	1,15E-04	11,0
EtA	15,0	1,11E-04	9,2
BuA	15,0	1,09E-04	7,0
EHA	15,0	1,08E-04	4,8
Monomer	[O₂] / ppm (g g⁻¹)	[O₂] / mol L⁻¹	[O₂] / [MeHQ]
AA	56,0	1,84E-03	14,5
MeA	67,7	2,01E-03	17,5
EtA	68,4	1,97E-03	17,7
BuA	65,6	1,85E-03	17,0
EHA	71,0	1,97E-03	18,4

Tab. 10-64. Monomer-, MeHQ- und O₂-Konzentration sowie die Korrekturfaktoren für die verschiedenen Acrylmonomere.

Monomer	$[M]$ mol L ⁻¹	$[MeHQ]$ ppm (g g ⁻¹)	$[MeHQ]$ mol L ⁻¹	Faktor (MeHQ)	
AA	14,6	15,0	1,27E-04	1,0	
MeA	11,0	15,0	1,15E-04	0,9	
EtA	9,2	15,0	1,11E-04	0,9	
BuA	7,0	15,0	1,09E-04	0,9	
EHA	4,8	15,0	1,08E-04	0,8	
Monomer	$[M]$ mol L ⁻¹	$[O_2]$ ppm (g g ⁻¹)	$[O_2]$ mol L ⁻¹	Faktor (O ₂)	$[M_{ber.}]$ mol L ⁻¹
AA	14,6	56,0	1,84E-03	1,0	14,6
MeA	11,0	67,7	2,01E-03	1,1	10,9
EtA	9,2	68,4	1,97E-03	1,1	8,6
BuA	7,0	65,6	1,85E-03	1,0	6,0
EHA	4,8	71,0	1,97E-03	1,1	4,4

Tab. 10-65: Inhibierungsperiode (IP) als Funktion der berechneten Monomerkonzentration $[M_{ber.}]$.

Monomere mit Luft	IP / h	IP / h	IP / h	IP / h	IP / h		
T / °C	60	70	80	90	110	$[M]$ / mol L ⁻¹	$[M_{ber.}]$ / mol L ⁻¹
AA	79,67	37,67	12,67	4,50	1,13	14,6	14,6
MeA	679,25	234,65	134,50			11,0	10,9
EtA	874,25	322,80	123,50			9,2	8,6
BuA	1367,75	312,25	136,25	40,25	16,75	7,0	6,0
EHA	1486,25	640,25	184,25	64,25	16,75	4,8	4,4

Tab. 10-66: Geradengleichungen zur Abschätzung der Inhibierungsperiode (IP) als Funktion der Monomerkonzentration.

T / °C	Geradengleichung
80	$IP = -140 (\pm 9) * [M_{ber.}] + 2145 (\pm 85)$
70	$IP = -49 (\pm 13) * [M_{ber.}] + 749 (\pm 122)$
60	$IP = -14 (\pm 4) * [M_{ber.}] + 244 (\pm 39)$

Tab. 10-67: Die O₂-Verbrauchsrate $k_{ges.}(O_2)$ von AA, EHA, BuA, EtA und MeA im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (40...90 °C).

Monomer: T / °C	EHA $k_{ges.}(O_2)$ mol L ⁻¹ h ⁻¹	BuA $k_{ges.}(O_2)$ mol L ⁻¹ h ⁻¹	EtA $k_{ges.}(O_2)$ mol L ⁻¹ h ⁻¹	MeA $k_{ges.}(O_2)$ mol L ⁻¹ h ⁻¹
40				6,37E-07
50				1,77E-06
60	4,74E-07	8,69E-07	1,26E-06	2,47E-06
70			1,94E-06	4,12E-06
80	2,42E-06	3,32E-06	4,02E-06	
90	3,97E-06	4,63E-06		

Tab. 10-68: Die O₂-Verbrauchsrate $k_{ges.}(O_2)$ von EHA, BuA, EtA und MeA als Funktion der Monomerkonzentration (Doppelbindungskonzentration) im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (60...80 °C).

T / °C	80	70	60	
Monomer	$k_{ges.}(O_2) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges.}(O_2) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges.}(O_2) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$[c] / \text{mol L}^{-1}$
AA	1,11E-04	6,50E-05	4,92E-05	14,6
MeA	6,59E-06	4,12E-06	2,47E-06	11,0
EtA	4,02E-06	1,94E-06	1,26E-06	9,2
BuA	3,32E-06	1,72E-06	8,69E-07	7,0
EHA	2,42E-06	1,10E-06	4,74E-07	4,8
Monomer	Fitgleichung			
AA				
MeA	$y = 4,9146691208E-12x^3,2197242453$			
EtA	$y = 9,3662324321E-14x^3,9951448753$			
BuA	$y = 2,7205080949E-14x^4,2273070985$			
EHA	$y = 1,6799192112E-16x^5,3201444099$			

Tab. 10-69: Arrhenius Auftragung der O₂-Verbrauchsrate $k_{\text{ges.}}(\text{O}_2)$ von EHA, BuA, EtA und MeA im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (40...90 °C).

Monomer: $T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	EHA $\ln k_{\text{ges.}}(\text{O}_2)$	BuA $\ln k_{\text{ges.}}(\text{O}_2)$	EtA $\ln k_{\text{ges.}}(\text{O}_2)$	MeA $\ln k_{\text{ges.}}(\text{O}_2)$
0,003192				-22,45
0,003094				-21,43
0,003001	-22,75	-22,14	-21,77	-21,10
0,002913			-21,34	-20,59
0,002831	-21,12	-20,80	-20,61	
0,002753	-20,63	-20,47		
Steigung ($-E_A \cdot R^{-1}$) / °K	-8739,3	-6937,6	-6799,4	-6410,2
Achsenabschnitt ($\ln A$)	3,5	-1,3	-1,4	-1,8
$A / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	33,4	0,3	0,2	0,2
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	-72,7	-57,7	-56,5	-53,3
Formel Arrhenius $\ln k_{\text{ges.}}(\text{O}_2) = \ln A - E_A/R \cdot T$				

Tab. 10-70: Aktivierungsenergien (E_A) aus den Arrhenius-Berechnungen.

$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$	$A / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
O ₂ ges. (EHA in Luft)	33,4	73
O ₂ ges. (BuA in Luft)	0,3	58
O ₂ ges. (EtA in Luft)	0,2	57
O ₂ ges. (MeA in Luft)	0,2	53

Tab. 10-71: Berechnung der IP anhand des MeHQ- und O₂-Verbrauchs am Beispiel von BuA + 15 ppm MeHQ.

$T = 80^\circ\text{C}$					
Monomer	IP	[MeHQ]	$k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ})$	[O ₂]	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2)$
	h	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹ h ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹ h ⁻¹
BuA	136			0	
BuA	131	0,00E+00		1,41E-03	
BuA	0	1,09E-04	8,31E-07	1,85E-03	3,32E-06
$T = 60^\circ\text{C}$					
Monomer	IP	[MeHQ]	$k_{\text{ges.}}(\text{MeHQ})$	[O ₂]	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2)$
	h	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹ h ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹ h ⁻¹
BuA	1368			0	
BuA	500	0,00E+00		1,41E-03	
BuA	0	1,09E-04	2,17E-07	1,85E-03	8,69E-07

Tab. 10-72: Initiatorradikalbildungsrate in verschiedenen Monomeren als Funktion der Temperatur.

O ₂ -Verbrauch				
EHA $k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	BuA $k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	EtA $k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	MeA $k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	AA $k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
			6,37E-07	9,84E-06
			1,77E-06	2,00E-05
4,74E-07	8,69E-07	1,26E-06	2,47E-06	4,92E-05
2,42E-06	3,32E-06	1,94E-06	4,12E-06	6,50E-05
3,97E-06	4,63E-06	4,02E-06		1,11E-04
MeHQ-Verbrauch berechnet:		O ₂ /MeHQ:	2	
EHA $k_{ges. (MeHQ)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	BuA $k_{ges. (MeHQ)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	EtA $k_{ges. (MeHQ)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	MeA $k_{ges. (MeHQ)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	AA $k_{ges. (MeHQ)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
			3,19E-07	4,92E-06
			8,85E-07	1,00E-05
2,37E-07	4,35E-07	6,31E-07	1,24E-06	2,46E-05
1,21E-06	1,66E-06	9,71E-07	2,06E-06	3,25E-05
1,98E-06	2,32E-06	2,01E-06		5,53E-05
				2,28E-04
R-Bildung:		O ₂ /R:	1	
EHA $k_R / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	BuA $k_R / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	EtA $k_R / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	MeA $k_R / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	AA $k_R / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
			6,37E-07	9,84E-06
			1,77E-06	2,00E-05
4,74E-07	8,69E-07	1,26E-06	2,47E-06	4,92E-05
2,42E-06	3,32E-06	1,94E-06	4,12E-06	6,50E-05
3,97E-06	4,63E-06	4,02E-06		1,11E-04
				4,56E-04

10.10 Messwerte Kap. 5.4

Tab. 10-73: O₂-Verbrauchsraten von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Acetaldehydkonzentration.

Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₂ H ₄ O] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T / °C	k _{ges.} (O ₂) / ppm h ⁻¹	k _{ges.} (O ₂) / ppm h ⁻¹	k _{ges.} (O ₂) / ppm h ⁻¹
40	0,20	0,20	0,20
60	0,43	0,48	0,51
80	3,06	3,25	4,07
Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₂ H ₄ O] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T / °C	k _{ges.} (O ₂) / mol L ⁻¹ h ⁻¹	k _{ges.} (O ₂) / mol L ⁻¹ h ⁻¹	k _{ges.} (O ₂) / mol L ⁻¹ h ⁻¹
40	6,55E-06	6,55E-06	6,55E-06
60	1,40E-05	1,58E-05	1,68E-05
80	1,00E-04	1,07E-04	1,34E-04
Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₂ H ₄ O] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T ⁻¹ / °K ⁻¹	ln k _{ges.} (O ₂)	ln k _{ges.} (O ₂)	ln k _{ges.} (O ₂)
0,003192	-20,12	-20,12	-20,12
0,003001	-19,36	-19,25	-19,19
0,002831	-17,40	-17,33	-17,11
Steigung (-E _A * R ⁻¹) / °K	-7473,4	-7652,6	-8268,4
Achsenabschnitt (ln A)	3,5	4,1	6,1
A / mol L ⁻¹ s ⁻¹	33,8	61,4	430,5
E _A / kJ mol ⁻¹	-62	-64	-69
Formel Arrhenius			
ln k _{ges.} (O ₂) = ln A - E _A /R*T			
[C ₂ H ₄ O] / ppm	0	500	2000
[C ₂ H ₄ O] / mol L ⁻¹	0,000	0,012	0,048

Tab. 10-74: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Acetaldehydkonzentration bei 80 °C.

Acetaldehyd			
Monomer	[Acetaldehyd]	Atmosphäre	IP / h
AA + 200 ppm MeHQ	0 ppm	Luft	31,33
AA + 200 ppm MeHQ + AAL	500 ppm	Luft	28,00
AA + 200 ppm MeHQ + AAL	2000 ppm	Luft	22,67
AA + 200 ppm MeHQ	0 ppm	N ₂	2,33
AA + 200 ppm MeHQ + AAL	500 ppm	N ₂	1,67
AA + 200 ppm MeHQ + AAL	2000 ppm	N ₂	1,67

Tab. 10-75: O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Propionaldehydkonzentration.

Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₃ H ₆ O] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T / °C	$k_{ges.}(O_2)$ / ppm h ⁻¹	$k_{ges.}(O_2)$ / ppm h ⁻¹	$k_{ges.}(O_2)$ / ppm h ⁻¹
40	0,20	0,20	0,20
60	0,61	0,63	0,69
80	2,84	2,86	3,04
Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₃ H ₆ O] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T / °C	$k_{ges.}(O_2)$ / mol L ⁻¹ h ⁻¹	$k_{ges.}(O_2)$ / mol L ⁻¹ h ⁻¹	$k_{ges.}(O_2)$ / mol L ⁻¹ h ⁻¹
40	6,55E-06	6,55E-06	6,55E-06
60	2,01E-05	2,08E-05	2,25E-05
80	9,31E-05	9,39E-05	9,98E-05
Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₃ H ₆ O] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T ⁻¹ / °K ⁻¹	ln $k_{ges.}(O_2)$	ln $k_{ges.}(O_2)$	ln $k_{ges.}(O_2)$
0,003192	-20,12	-20,12	-20,12
0,003001	-19,00	-18,97	-18,89
0,002831	-17,47	-17,46	-17,40
Steigung (-E _A * R ⁻¹) / °K	-7310,3	-7337,4	-7511,5
Achsenabschnitt (ln A)	3,1	3,2	3,8
A / mol L ⁻¹ s ⁻¹	22,7	25,0	44,2
E _A / kJ mol ⁻¹	-61	-61	-62
Formel Arrhenius			
ln $k_{ges.}(O_2) = \ln A - E_A/R \cdot T$			
[C ₃ H ₆ O] / ppm	0	500	2000
[C ₃ H ₆ O] / mol L ⁻¹	0,000	0,009	0,035

Tab. 10-76: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Propionaldehydkonzentration bei 80 °C.

Propionaldehyd			
Monomer	[Propionaldehyd]	Atmosphäre	IP / h
AA + 200 ppm MeHQ	0 ppm	Luft	31,33
AA + 200 ppm MeHQ + PAL	500 ppm	Luft	28,00
AA + 200 ppm MeHQ + PAL	2000 ppm	Luft	25,33
AA + 200 ppm MeHQ	0 ppm	N ₂	2,33
AA + 200 ppm MeHQ + PAL	500 ppm	N ₂	1,33
AA + 200 ppm MeHQ + AAL	2000 ppm	N ₂	1,67

Tab. 10-77: O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Benzaldehydkonzentration.

Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₇ H ₆ O] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T / °C	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$
40	0,20	0,20	0,20
60	0,58	0,49	0,35
80	2,62	2,16	1,69
Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₇ H ₆ O] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T / °C	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
40	6,55E-06	6,55E-06	6,55E-06
60	1,89E-05	1,60E-05	1,15E-05
80	8,60E-05	7,07E-05	5,55E-05
Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₇ H ₆ O] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T ⁻¹ / °K ⁻¹	ln $k_{ges. (O_2)}$	ln $k_{ges. (O_2)}$	ln $k_{ges. (O_2)}$
0,003192	-20,12	-20,12	-20,12
0,003001	-19,06	-19,23	-19,56
0,002831	-17,55	-17,75	-17,99
Steigung (-E _A * R ⁻¹) / °K	-7088,4	-6541,1	-5846,7
Achsenabschnitt (ln A)	2,4	0,6	-1,6
A / mol L ⁻¹ s ⁻¹	11,1	1,9	0,2
E _A / kJ mol ⁻¹	-59	-54	-49
Formel Arrhenius			
ln $k_{ges. (O_2)} = \ln A - E_A / R * T$			
[C ₇ H ₆ O] / ppm	0	500	2000
[C ₇ H ₆ O ₂] / mol L ⁻¹	0,000	0,005	0,020

Tab. 10-78: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Benzaldehydkonzentration bei 80 °C.

Benzaldehyd			
Monomer	[Benzaldehyd]	Atmosphäre	IP / h
AA + 200 ppm MeHQ	0 ppm	Luft	31,33
AA + 200 ppm MeHQ + BAL	500 ppm	Luft	26,33
AA + 200 ppm MeHQ + BAL	2000 ppm	Luft	21,00
AA + 200 ppm MeHQ	0 ppm	N ₂	2,33
AA + 200 ppm MeHQ + BAL	500 ppm	N ₂	1,00
AA + 200 ppm MeHQ + BAL	2000 ppm	N ₂	1,67

Tab. 10-79: O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Furfuralkonzentration.

Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₅ H ₄ O ₂] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T / °C	k _{ges.} (O ₂) / ppm h ⁻¹	k _{ges.} (O ₂) / ppm h ⁻¹	k _{ges.} (O ₂) / ppm h ⁻¹
40	0,20	0,20	0,20
60	0,65	0,77	0,87
80	2,85	3,12	3,71
Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₅ H ₄ O ₂] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T / °C	k _{ges.} (O ₂) / mol L ⁻¹ h ⁻¹	k _{ges.} (O ₂) / mol L ⁻¹ h ⁻¹	k _{ges.} (O ₂) / mol L ⁻¹ h ⁻¹
40	6,55E-06	6,55E-06	6,55E-06
60	2,14E-05	2,53E-05	2,84E-05
80	9,36E-05	1,02E-04	1,22E-04
Monomer: AA + 200 ppm MeHQ			
[C ₅ H ₄ O ₂] / ppm	0 ppm	500 ppm	2000 ppm
T ⁻¹ / °K ⁻¹	ln k _{ges.} (O ₂)	ln k _{ges.} (O ₂)	ln k _{ges.} (O ₂)
0,003192	-20,12	-20,12	-20,12
0,003001	-18,94	-18,77	-18,66
0,002831	-17,47	-17,38	-17,20
Steigung (-E _A * R ⁻¹) / °K	-7330,9	-7589,9	-8072,1
Achsenabschnitt (ln A)	3,2	4,1	5,6
A / mol L ⁻¹ s ⁻¹	24,7	58,7	275,6
E _A / kJ mol ⁻¹	-61	-63	-67
Formel Arrhenius			
ln k _{ges.} (O ₂) = ln A - E _A /R*T			
[C ₅ H ₄ O ₂] / ppm	0	500	2000
[C ₅ H ₄ O ₂] / mol L ⁻¹	0,000	0,005	0,022

Tab. 10-80: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Furfuralkonzentration bei 80 °C.

Fufural			
Monomer	[Fufural]	Atmosphäre	IP / h
AA + 200 ppm MeHQ	0 ppm	Luft	30,56
AA + 200 ppm MeHQ + Fur	500 ppm	Luft	25,67
AA + 200 ppm MeHQ + Fur	2000 ppm	Luft	23,00
AA + 200 ppm MeHQ	0 ppm	N ₂	1,67
AA + 200 ppm MeHQ + Fur	500 ppm	N ₂	1,67
AA + 200 ppm MeHQ + Fur	2000 ppm	N ₂	2,00

Tab. 10-81: O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Fe³⁺-Konzentration.

Monomer: AA + 200 ppm MeHQ				
[Fe ³⁺] / ppm	0 ppm	1 ppm	3 ppm	5 ppm
T / °C	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$
40	0,3	0,6	1,1	1,5
50	0,6	1,2	2	3
60	1,3	2,3	3,5	5,5
70	2	4,2	7	8,8
80	3,4	7,1		

Monomer: AA + 200 ppm MeHQ				
[Fe ³⁺] / ppm	0 ppm	1 ppm	3 ppm	5 ppm
T / °C	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
40	9,8E-06	2,0E-05	3,6E-05	4,9E-05
50	2,0E-05	3,9E-05	6,6E-05	9,8E-05
60	4,3E-05	7,5E-05	1,1E-04	1,8E-04
70	6,6E-05	1,4E-04	2,3E-04	
80	1,1E-04	2,3E-04		

Tab. 10-82: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Fe³⁺-Konzentration bei 80 °C.

AA + 200 ppm MeHQ + Fe ³⁺ , T = 80 °C		
[Fe ³⁺] / ppm	IP / h	
	Luft	Stickstoff
0	20,0	0,4
1	14,0	0,1
3	11,0	0,1
5	9,0	0,1
10		

Tab. 10-83: O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Cr³⁺-Konzentration.

Monomer: AA + 200 ppm MeHQ				
[Cr ³⁺] / ppm	0 ppm	1 ppm	5 ppm	10 ppm
T / °C	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$
40	0,6	0,7	0,5	0,5
60	1,3	1,2	1,1	0,9
80	3,7	3,4	3,2	2,7

Monomer: AA + 200 ppm MeHQ				
[Cr ³⁺] / ppm	0 ppm	1 ppm	5 ppm	10 ppm
T / °C	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{ges. (O_2)} / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
40	1,8E-05	2,4E-05	1,7E-05	1,7E-05
60	4,3E-05	4,1E-05	3,7E-05	3,0E-05
80	1,2E-04	1,1E-04	1,1E-04	8,9E-05

Tab. 10-84: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Cr^{3+} -Konzentration bei 80 °C.

AA + 200 ppm MeHQ + Cr^{3+} , $T = 80\text{ °C}$		
$[\text{Cr}^{3+}] / \text{ppm}$	IP / h	IP / h
	Luft	Stickstoff
0	28,7	1,9
1	29,7	3,0
5	39,2	3,0
10	53,2	2,5

Tab. 10-85: O_2 -Verbrauchsraten von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Temperatur und der Ni^{2+} -Konzentration.

Monomer: AA + 200 ppm MeHQ					
$[\text{Ni}^{2+}] / \text{ppm}$	0 ppm	1 ppm	5 ppm	10 ppm	
$T / \text{°C}$	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2) / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2) / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2) / \text{ppm h}^{-1}$	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2) / \text{ppm h}^{-1}$	
40	0,5	0,6	0,5	0,5	
60	1,5	1,4	1,6	1,3	
80	3,4	3,1	3,3	2,9	
Monomer: AA + 200 ppm MeHQ					
$[\text{Ni}^{2+}] / \text{ppm}$	0 ppm	1 ppm	5 ppm	10 ppm	
$T / \text{°C}$	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	$k_{\text{ges.}}(\text{O}_2) / \text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	
40	1,6E-05	2,0E-05	1,8E-05	1,6E-05	
60	5,0E-05	4,6E-05	5,3E-05	4,3E-05	
80	1,1E-04	1,0E-04	1,1E-04	9,5E-05	

Tab. 10-86: Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ als Funktion der Ni^{2+} -Konzentration bei 80 °C.

AA + 200 ppm MeHQ + Ni^{2+} , $T = 80\text{ °C}$		
$[\text{Ni}^{2+}] / \text{ppm}$	IP / h	IP / h
	Luft	Stickstoff
0	29,3	1,7
1	47,3	1,7
5	71,3	2,5
10	95,3	2,5

Tab. 10-87: Veränderung der Inhibierungsperiode (IP) von AA + 200 ppm MeHQ + 5 ppm Metallionen bei 80 °C.

Monomer AA + 200 ppm MeHQ				
Metallion	[c] / ppm	IP / h 0 ppm Luft 80°C	IP / h 5 ppm Luft 80°C	IP-Veränderung / %
Stahl	5	23,0	12,0	-48%
Cr ³⁺	5	28,7	39,2	37%
Ni ²⁺	5	29,3	71,3	143%
Fe ³⁺	5	20,0	9,0	-55%

Tab. 10-88: Veränderung der O₂-Verbrauchsrate von AA + 200 ppm MeHQ + 5 ppm Metallionen bei 80 °C.

Monomer AA + 200 ppm MeHQ				
Metallion	[c] / ppm	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$ 0 ppm Luft 80°C	$k_{ges. (O_2)} / \text{ppm h}^{-1}$ 5 ppm Luft 80°C	$k_{ges. (O_2)}$ -Veränderung / %
Stahl	5 (70 °C)	1,8	4,9	172%
Cr ³⁺	5	3,7	3,2	-14%
Ni ²⁺	5	3,4	3,3	-3%
Fe ³⁺	5 (70°C)	2,0	8,8	340%

Holger Becker
Am Holzberg 37
36304 Alsfeld

Darmstadt, den 20.05.2004

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den aufgeführten Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Holger Becker)

Holger Becker
Am Holzberg 37
36304 Alsfeld

Darmstadt, den 20.05.2004

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Holger Becker)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Holger Becker
geboren am 01.11.1971
in Alsfeld / Hessen
ledig

Schulbildung

1978 – 1982	Grundschule (Gerhart Hauptmann Schule, Alsfeld)
1982 – 1984	Förderstufe (Gerhart Hauptmann Schule, Alsfeld)
1984 – 1991	Staatliches Gymnasium (Albert Schweitzer Schule, Alsfeld)
1991	Abschluss mit der allgemeinen Hochschulreife

Militär- und Zivildienst

1991 – 1992	Zivildienst (Werkstatt für Behinderte, Alsfeld)
-------------	---

Studium

1992	Chemiestudium an der TU-Darmstadt
1995	Abschluss des Vordiploms
1998	Abschluss der Diplomprüfungen
1999	Abschluss von Diplomarbeit und Chemiestudium an der TU-Darmstadt

Bisherige Tätigkeiten

1999 - 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU-Darmstadt bei Prof. Dr.-Ing. H. Vogel.
2003	Entwicklungskemiker bei der Firma Naturin GmbH & Co. KG, Weinheim